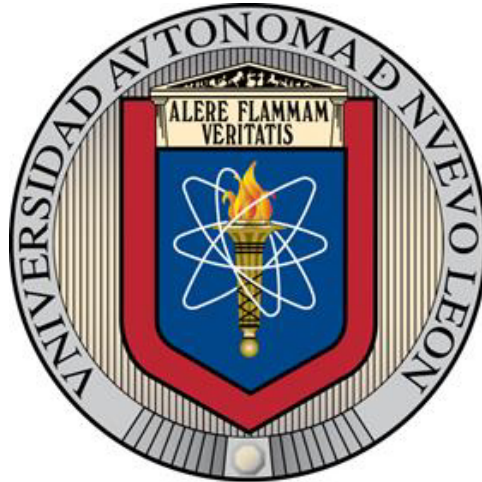


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**TESIS**

**ESTUDIO TRIBOLÓGICO DE UN RECUBRIMIENTO BIMODAL  
WC-CO-VC APLICADO POR HVOF PARA TRENES DE ATERRIZAJE**

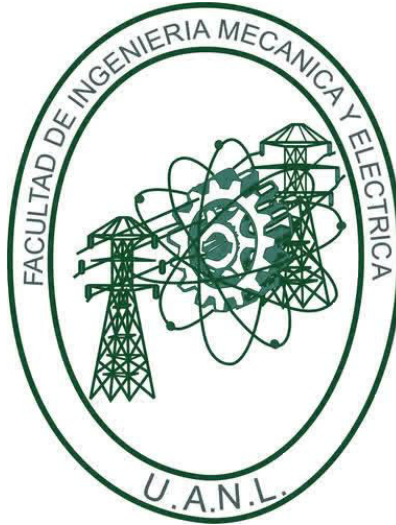
**POR**

**JUAN DIEGO OSPINA FLÓREZ**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA AERONÁUTICA CON ORIENTACIÓN EN  
MATERIALES**

**ENERO, 2018**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA  
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**TESIS**

**ESTUDIO TRIBOLÓGICO DE UN RECUBRIMIENTO BIMODAL  
WC-CO-VC APLICADO POR HVOF PARA TRENES DE ATERRIZAJE**

Por

**JUAN DIEGO OSPINA FLÓREZ**

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
**MAESTRÍA EN INGENIERÍA AERONÁUTICA** CON ORIENTACIÓN EN  
**MATERIALES**

**DIRECTOR DE TESIS  
DR. FACUNDO ALMERAYA CALDERÓN**


**ENERO 2018**

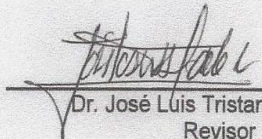
**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTA DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**  
**SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIO DE POSGRADO**


Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis "**Estudio tribológico de un recubrimiento bimodal WC-Co-VC aplicado por HVOF para trenes de aterrizaje**", realizada por el alumno Juan Diego Ospina Flórez, con número de matrícula 1836899 sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ingeniería en Aeronáutica con orientación en Materiales.

El comité de Tesis

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Facundo Almeraya Calderón  
Director

  
\_\_\_\_\_  
Dra. Citlalli Gaona Tiburcio  
revisor

  
\_\_\_\_\_  
Dr. José Luis Tristancho Reyes  
Revisor

  
\_\_\_\_\_  
Vó. Bo.  
Dr. Simón Martínez Martínez  
Subdirector de Estudios de posgrado



## **Dedicatoria**

A Dios, por permitirme llegar a este momento tan especial en mi vida. Por los triunfos y los momentos difíciles que me han enseñado a valorarlo cada día más.

A mi madre por ser la persona que me ha acompañado durante todo mi trayecto estudiantil y de vida, a mi abuela quién ha velado por mí durante este arduo camino para convertirme en un profesional integral.

A mi padre quien con sus consejos ha sabido guiarme para seguir adelante con mi formación profesional.

A mis amigos y compañeros, que gracias al equipo que formamos logramos llegar hasta el final de esta etapa del camino.

A mis profesores, gracias por su tiempo, por su apoyo, así como por la sabiduría que me transmitieron en el desarrollo de mi formación profesional



## **Agradecimientos**

Agradezco a Dios por protegerme durante todo mi camino y darme fuerzas para superar obstáculos y dificultades a lo largo de toda mi vida.

Agradezco también la confianza y el apoyo brindado por parte de mi madre, que sin duda alguna en el trayecto de mi vida me ha demostrado su amor, corrigiendo mis faltas y celebrando mis triunfos.

Al Doctor Facundo Almeraya, director de la tesis, por aceptar el reto de orientar el presente trabajo, por sus aportes y su colaboración.

A los doctores: José Cabral, Citlalli Gaona y Francisco Estupiñan por sus consejos y apoyo incondicional durante el desarrollo de la investigación.

Al Dr José Luis Trisancho Reyes, por su apoyo, por su colaboración y su amistad.

A mis amigos y compañeros en México por su aporte y ayuda en todo momento.

A todo el personal de los laboratorios de Corrosión y análisis de falla por su ayuda y colaboración.

Al Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el financiamiento del posgrado.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León quién me brindo esta oportunidad de continuar con mi formación académica.

Finalmente, a México por albergarme estos dos años, por enseñarme cuán magnifico es este país, por los amigos que me deja y por esta gran experiencia que viví.

## TABLA DE CONTENIDO

|          |                                       |           |
|----------|---------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUCCIÓN</b>                   | <b>13</b> |
| 1.1      | Definición de la investigación        | 13        |
| 1.2      | Antecedentes                          | 15        |
| 1.3      | Hipótesis                             | 22        |
| 1.4      | Objetivos                             | 22        |
| 1.4.1    | Objetivo general                      | 22        |
| 1.4.2    | Objetivos específicos                 | 22        |
| 1.5      | Justificación                         | 23        |
| <b>2</b> | <b>MARCO TEÓRICO</b>                  | <b>25</b> |
| 2.1      | Corrosión en la industria aeronáutica | 25        |
| 2.1.1    | Tipos de corrosión                    | 25        |
| 2.1.2    | Factores que afectan a la corrosión   | 28        |
| 2.1.3    | Zonas propensas a la corrosión        | 28        |
| 2.2      | Métodos para prevenir la corrosión    | 29        |
| 2.2.1    | Adecuado diseño                       | 29        |
| 2.2.2    | Selección del material                | 30        |
| 2.2.3    | Modificación del medio                | 31        |
| 2.2.4    | Protección anódica y catódica         | 33        |
| 2.2.5    | Recubrimientos                        | 35        |
| 2.3      | Clasificación de los recubrimientos   | 36        |
| 2.3.1    | Recubrimientos Metálicos              | 36        |
| 2.3.2    | Recubrimientos de conversión          | 40        |

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 2.3.3 | Recubrimientos orgánicos y recubrimientos internos ( <i>linings</i> )                            | 42 |
| 2.3.4 | Recubrimientos de cemento y de cristal “cerámicos”   | 44 |
| 2.4   | Técnicas de aplicación de recubrimientos por rociado térmico                                     | 46 |
| 2.4.1 | Clasificación de los procesos de rociado térmico   | 48 |
| 2.4.2 | Características del proceso de rociado térmico   | 49 |
| 2.4.3 | Procesos de rociado térmico  | 51 |
| 2.5   | Tribología   | 58 |
| 2.5.1 | Fricción   | 61 |
| 2.5.2 | Desgaste   | 68 |
| 2.6   | Técnicas de evaluación   | 76 |
| 2.6.1 | Resistencia a la Polarización Lineal   | 76 |
| 2.6.2 | Curvas de Polarización potenciodinámicas   | 79 |
| 2.6.3 | Espectroscopia de impedancia electroquímica  | 82 |
| 2.6.4 | Microscopia electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) | 86 |
| 2.6.5 | Caracterización de la fricción en deslizamiento sin lubricación                                  | 88 |
| 3     | DESARROLLO EXPERIMENTAL  | 91 |
| 3.1   | Materiales   | 91 |
| 3.2   | Fabricación de las mezclas bimodales   | 92 |
| 3.3   | Deposición de los recubrimientos   | 93 |
| 3.4   | Caracterización de los recubrimientos  | 95 |
| 3.4.1 | Análisis superficial y transversal por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)                  | 95 |

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 3.4.2 | Caracterización de microdureza.....                               | 97  |
| 3.4.3 | Caracterización electroquímica .....                              | 97  |
| 3.4.4 | Pruebas de desgaste .....   | 101 |
| 4     | <b>RESULTADOS Y DISCUSIONES.....</b>                              | 102 |
| 4.1   | Caracterización polvos de alimentación .....                      | 102 |
| 4.2   | SEM transversal recubrimientos .....                              | 104 |
| 4.2.1 | Recubrimiento comercial .....                                     | 104 |
| 4.2.2 | Recubrimiento bimodal M1 .....                                    | 106 |
| 4.2.3 | Recubrimiento bimodal M3.....                                     | 108 |
| 4.2.4 | Recubrimiento bimodal M4 .....                                    | 109 |
| 4.3   | Microestructura de los recubrimientos.....                        | 111 |
| 4.4   | Espesores de los recubrimientos.....                              | 113 |
| 4.4.1 | Medición de Espesores- Ultrasonido .....                          | 113 |
| 4.4.2 | Microscopia electrónica de barrido .....                          | 114 |
| 4.5   | Resistencia a la polarización lineal.....                         | 116 |
| 4.6   | Curvas de polarización Cíclicas (CPC) .....                       | 120 |
| 4.6.1 | Pruebas en Agua (H <sub>2</sub> O) .....                          | 120 |
| 4.6.2 | Pruebas en Cloruro de Sodio (NaCl) .....                          | 121 |
| 4.6.3 | Pruebas en ácido sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )..... | 122 |
| 4.7   | Espectroscopia de impedancia electroquímica EIE .....             | 124 |
| 4.7.1 | Pruebas en agua (H <sub>2</sub> O).....                           | 124 |
| 4.7.2 | Pruebas en cloruro de sodio (NaCl) .....                          | 127 |
| 4.7.3 | Pruebas en ácido sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )..... | 129 |
| 4.8   | Dureza .....  | 131 |
| 4.9   | Desgaste.....   | 133 |



|          |  |            |
|----------|--|------------|
| <b>5</b> | <b>CONCLUSIONES.....</b>               | <b>137</b> |
| <b>6</b> | <b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b> | <b>140</b> |

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1. Valores de $I_{\text{corr}}$ para el acero AISI 409 y los recubrimientos WC-12Ni, WC-20Cr2C3-7Ni y WC-10Co-4Cr [26]. | 18 |
| Figura 2. Valores de $E_{\text{corr}}$ para el acero AISI 409 y los recubrimientos WC-12Ni, WC-20Cr2C3-7Ni y WC-10Co-4Cr [26]. | 19 |
| Figura 3. Curvas de polarización para los recubrimientos WC-Co-Cr, WC-Co y el acero S45C en NaCl al 5% [27].                   | 20 |
| Figura 4. Potenciales de corrosión del acero y los recubrimientos WC-Co y TiC/Ni-Ti en un electrolito de agua de mar [28].     | 21 |
| Figura 5. Curvas de polarización del acero y los recubrimientos WC-Co y TiC/Ni-Ti en un electrolito de agua de mar [28].       | 21 |
| Figura 6. Protección catódica  | 33 |
| Figura 7. Protección catódica[37].   | 34 |
| Figura 8. Capas de un recubrimiento[37].   | 36 |
| Figura 9. Clasificación procesos de rociado térmico  | 49 |
| Figura 10. Parámetros típicos y variables de los procesos de rociado térmico.  | 51 |
| Figura 11. Sistema de rociado por llama (Polvo) [38].  | 52 |
| Figura 12. Sistema de rociado por pistola de detonación [38]   | 53 |
| Figura 13. Sistema de rociado por HVOF [38].   | 54 |
| Figura 14. Sistema de rociado por arco eléctrico [38]  | 55 |
| Figura 15. Sistema de rociado por plasma [38]  | 56 |
| Figura 16. Esquema de (a) dos superficies rugosas en contacto y (b) áreas de contacto correspondientes [40].                   | 60 |
| Figura 17. Diagrama de cuerpo libre que ilustra el deslizamiento de un cuerpo libre sobre una superficie                       | 61 |
| Figura 18. Diagrama de equilibrio para un cuerpo sobre un plano inclinado con fricción estática.                               | 63 |
| Figura 19. Esquema del mecanismo de fricción por adhesión durante el deslizamiento de dos superficies rugosas en contacto      | 64 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 20. Esquema de la fricción causada por impurezas abrasivas.....   | 65 |
| Figura 21. Esquema del mecanismo de fricción en deslizamiento por deformación .....  | 65 |
| Figura 22. Ilustración de dos formas de desgaste abrasivo: (a) una superficie áspera y dura deslizando sobre una superficie más blanda y (b) partículas abrasivas libres (tercer cuerpo) atrapadas entre las superficies ..... | 71 |
| Figura 23. Ilustración del desgaste por fatiga entre dos superficies en deslizamiento .....  | 73 |
| Figura 24. Esquema del desgaste por erosión. ....  | 73 |
| Figura 25. Ilustración del desgaste químico entre dos superficies en deslizamiento, inicio del desgaste y (b) desgaste avanzado de las superficies .....   | 75 |
| Figura 26. Esquema del mecanismo de desgaste por cavitación. ....  | 75 |
| Figura 27. Gráfica de polarización lineal.....   | 77 |
| Figura 28. Gráfica de Tafel. ....  | 78 |
| Figura 29. Curva de polarización potenciodinámica para un material que muestra un comportamiento pasivo .....  | 80 |
| Figura 30. Componentes de una celda electroquímica .....   | 82 |
| Figura 31. Circuito equivalente de Randles [47].....   | 82 |
| Figura 32. Diagrama de Nyquist impedancia electroquímica [47].....   | 84 |
| Figura 33. Diagrama de Bode de $ Z $ vs $f$ [47]. ....   | 85 |
| Figura 34. Diagrama de Bode de ángulo de fase ( $\phi$ ) vs $f$ [47]. ....   | 85 |
| Figura 35. Diagrama microscopio electrónico de barrido.....  | 86 |
| Figura 36. Curva típica del coeficiente de fricción $\mu$ en función de los ciclos, el tiempo o la distancias recorrida.....   | 90 |
| Figura 37. Polvos de alimentación utilizados .....   | 92 |
| Figura 38. Equipo granallado .....   | 93 |
| Figura 39. Pistola Sulzer Metco DJH2700.....   | 94 |
| Figura 40. robot Kuka KRC2 .....   | 95 |
| Figura 41. Acero 4340 recubierto.....  | 95 |
| Figura 42. Microscopio electrónico de barrido JSM 6510LV .....   | 96 |
| Figura 43. Micro durómetro Vickers.....  | 97 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 44. Celda electroquímica utilizada.....  | 99  |
| Figura 45. Montaje pruebas curvas de polarización y resistencia a la polarización lineal.....   | 99  |
| Figura 46. Montaje pruebas de impedancia electroquímica .....   | 100 |
| Figura 47. Tribómetro Pin-On-Disk .....   | 101 |
| Figura 48. Morfología de los polvos. a) polvo nano métrico WC-17Co, b) polvo comercia WC-17CoI, c) polvo carburo de vanadio VC, d) Mezcla bimodal (75M25N), e) Mezcla bimodal + 2%VC, f) Mezcla bimodal + 5% VC. .... | 103 |
| Figura 49. Análisis EDS sobre partículas de VC .....  | 104 |
| Figura 50. Morfología en sección transversal a 300 X, del recubrimiento comercial COM y EDS. ....   | 105 |
| Figura 51. Mapeo de elementos para el recubrimiento comercial.....  | 106 |
| Figura 52. Morfología en sección transversal a 300 X, del recubrimiento bimodal M1 y EDS.....   | 107 |
| Figura 53. Mapeo de elementos recubrimiento bimodal M1.....   | 107 |
| Figura 54. Morfología en sección transversal a 300 X, del recubrimiento bimodal M3 y EDS.....   | 108 |
| Figura 55. Mapeo elementos recubrimiento bimodal M3 .....   | 109 |
| Figura 56. Morfología en sección transversal a 300 X, del recubrimiento bimodal M4 y EDS.....   | 110 |
| Figura 57. Mapeo elementos recubrimiento bimodal M4 .....   | 110 |
| Figura 58. Micrografías BES de los recubrimientos WC-12Co por HVOF. a) Recubrimiento comercial, b) recubrimiento bimodal M1, c) recubrimiento bimodal M3 con 2% VC, d) recubrimiento bimodal M4 con 5% VC .....       | 112 |
| Figura 59. Análisis EDS sobre partículas de VC. a) M3 b) M4 .....   | 113 |
| Figura 60. Espesores por ultrasonido.....   | 114 |
| Figura 61. Espesores por MEB .....  | 116 |
| Figura 62. Velocidades de corrosión recubrimientos en H <sub>2</sub> O, NaCl y H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....   | 118 |
| Figura 63. Velocidades de corrosión recubrimientos en H <sub>2</sub> O.....   | 118 |
| Figura 64. Velocidades de corrosión recubrimientos en NaCl .....  | 119 |
| Figura 65. Curvas de polarización cíclicas en H <sub>2</sub> O .....  | 121 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 66. Curvas de polarización cíclicas en NaCl.....   | 122 |
| Figura 67. Curvas de polarización cíclicas en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....                  | 123 |
| Figura 68. a) Diagrama Nyquist para los recubrimientos inmersos en H <sub>2</sub> O .....           | 124 |
| Figura 69. Diagrama de Bode en magnitud para los recubrimientos inmersos en H <sub>2</sub> O .....  | 125 |
| Figura 70. . Diagrama de Bode en fase para los recubrimientos inmersos en H <sub>2</sub> O .....    | 126 |
| Figura 71. Diagrama de Nyquist para los recubrimientos en NaCl .....                                | 127 |
| Figura 72. Diagrama de Bode en magnitud de los recubrimientos en NaCl.....                          | 128 |
| Figura 73. Diagrama de Bode en fase de los recubrimientos en NaCl.....                              | 129 |
| Figura 74. Diagrama de Nyquist pruebas en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....                      | 129 |
| Figura 75. Diagrama de Bode en magnitud recubrimientos en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....      | 130 |
| Figura 76. Diagrama de Bode en Fase para los recubrimientos en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ..... | 131 |
| Figura 77. Histograma durezas .....   | 132 |
| Figura 78. Coeficientes de fricción recubrimientos y acero 4340 .....                               | 134 |



## LISTA DE TABLAS

|   |     |
|---|-----|
| Tabla 1 Parámetros del recubrimiento WC-12%Co en soluciones de HCL 0.5 M, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M Y NaOH 0.5 M [29]. ..... | 22  |
| Tabla 2. Técnicas para aplicar recubrimientos .....   | 48  |
| Tabla 3. Composición acero AISI 4340[57] .....  | 91  |
| Tabla 4. Nomenclatura de las mezclas bimodales .....  | 92  |
| Tabla 5. Parámetros para la deposición .....  | 94  |
| Tabla 6. Electrolitos empleados en las pruebas electroquímicas .....  | 98  |
| Tabla 7. Parámetros electroquímicos de las técnicas electroquímicas .....   | 100 |
| Tabla 8. Espesores por ultrasonido.....   | 114 |
| Tabla 9. Espesores por microscopia electrónica de barrido .....   | 115 |
| Tabla 10. Parámetros electroquímicos para la prueba de RPL en H <sub>2</sub> O .....  | 117 |
| Tabla 11. Parámetros electroquímicos para la prueba de RPL en NaCl .....  | 117 |
| Tabla 12. Parámetros electroquímicos para la prueba de RPL en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....                                      | 117 |

# CAPÍTULO 1

---

*En este capítulo se hace un breve preámbulo de la temática del presente proyecto. Adicionalmente se mencionan la hipótesis, el objetivo general, así como los objetivos específicos propuestos. Finalmente, se presenta la revisión bibliográfica acerca de las investigaciones realizadas sobre recubrimientos cermet obtenidos por rociado térmico propuestos para mejorar las propiedades electroquímicas y de desgaste de aceros utilizados en el tren de aterrizaje de una aeronave.*

---

## 1 INTRODUCCIÓN

### 1.1 Definición de la investigación

En la industria aeronáutica, muchas estructuras de las aeronaves son fabricadas de metal y la forma más engañosa de daño de estas estructuras es la corrosión. Desde el momento en que se fabrica el metal, este debe protegerse de los efectos nocivos del entorno que lo rodea. Si bien en la actualidad muchos componentes se construyen de materiales compuestos disminuyendo así los fenómenos de corrosión, aún es necesario el uso de elementos y partes metálicas gracias a las propiedades mecánicas que estos ofrecen. De todas estas partes metálicas quizás la más propensa a la corrosión es el tren de aterrizaje debido al alto impacto de diferentes sustancias como lo son la tierra, el agua, la sal, la grava y demás desechos y contaminantes presentes en el ambiente.

Debido a la necesidad de preservar estas superficies metálicas y conservar sus propiedades existen diferentes alternativas para lograr esta protección, ya sea con un adecuado diseño, una selección de materiales idóneos, modificando el medio donde se encuentra, mediante la creación de una aleación resistente a la corrosión, a través de protección anódicas o catódicas, o por medio de la adición de un recubrimiento superficial.

Entre todas estas alternativas de protección el uso de recubrimientos es de amplia acogida en diversas aplicaciones debido a las buenas propiedades que estos logran, su duración y la versatilidad de aplicación. Todo esto ha motivado que la ingeniería de superficies volqué su desarrollo en el estudio de nuevas alternativas de recubrimientos y así lograr soluciones que permitan el aumento de vida útil de los componentes. Uno de estos avances se centra en el uso de recubrimientos duros aplicados por técnicas de rociado térmico que permiten prolongar la vida útil de los elementos al mejorar propiedades como la dureza, la resistencia al desgaste y a la corrosión.

El uso de la tecnología de rociado térmico viene creciendo debido principalmente, a los altos costos de los materiales avanzados y a los crecientes requerimientos de ciclo de vida de los sistemas de alto desempeño, ya que se puede usar un material económico como sustrato y aplicar un recubrimiento para protegerlo de la condición agresiva. La combinación resultante puede tener mejores propiedades físicas, químicas o costos más económicos que el uso de un solo metal o aleación. Adicionalmente el uso de recubrimientos aplicados por rociado térmico es de amplia utilidad en el área de mantenimiento como herramienta para restauración de medidas y que permite modificar las propiedades térmicas y de fricción durante el contacto deslizante, ya que es posible aplicar una capa con propiedades diferentes al metal base [1,2].

Entre las técnicas de rociado térmico sobresale la de oxi-combustible de alta velocidad conocida como HVOF por sus siglas en inglés (High Velocity Oxygen Fuel). Esta permite obtener recubrimientos con alta adherencia, baja porosidad y bajos esfuerzos residuales, así como una alta eficiencia de depósito, menor sensibilidad al ángulo de rociado térmico y menor cantidad de variables críticas del proceso [3,4]. Adicionalmente esta técnica resulta como alternativa amigable en el reemplazo de procesos de manufactura contaminantes como es el caso del cromo duro.

En este proyecto de investigación se evaluará el comportamiento frente a la corrosión y desgaste de un recubrimiento duro WC-Co-VC aplicado sobre un sustrato de acero AISI 4340 mediante rociado térmico de alta velocidad (HVOF).

### 1.2 Antecedentes

Después de la primera guerra mundial la industria metal-mecánica estaba enfocada en la obtención de un material apropiado el cual fuera de tungsteno no deformable y sirviera como reemplazo del diamante en aplicaciones de laminado y embutido debido a los altos costos de este último. Los primeros intentos se encaminaron en usar la tecnología de sinterizado para producir WC sólido, tratando de transformar el carbono quebradizo por sinterización en un material dúctil similar al tungsteno. Los intentos por obtener un nuevo material no dieron resultados positivos lo que motivo a realizar ensayos con polvos de Hierro y Níquel, los cuales tampoco fueron satisfactorios al dar resultados variables. Por ultimo decidieron remplazar las adiciones de Fe y Ni por Cobalto y los resultados esta vez fueron sorprendentes. Esta aleación metal/cerámico era realmente adecuada para el trefilado de alambres gruesos. Por lo tanto, Schroter solicito la patente en 1923 [5].

El uso de materiales duros cobro un auge importante gracias a sus propiedades y solo fue hasta años después que estos aparecieron como alternativa de recubrimiento. Schoop quien invento el rociado térmico reporto en 1942 el primer rociado de una composición de metal duro [6]. El desarrollo del rociado por pistola de detonación (DGS) en 1955 dio por primera vez una combinación adecuada para el proceso entre la temperatura y la velocidad de las partículas. Esto resulto en una calidad superior del recubrimiento, lo que estimulo el desarrollo de los polvos de metal duro y la composición de los recubrimientos [7,8]. La compañía propietaria de la patente de la tecnología DGS optó por proveer solo recubrimientos y no los equipos para su obtención razón por la cual hizo que el alcance de esta técnica fuera limitado y no para un mercado en masa, gracias a esto el rociado por plasma

atmosférico (APS) se hizo popular como un proceso económico y flexible para la producción de recubrimientos duros en la década de 1960 [9,10]. Sin embargo, Las altas temperaturas y las condiciones atmosféricas del proceso APS estaban relacionados con problemas significativos de descomposición y oxidación del material, y las propiedades del recubrimiento no eran competitivas con las obtenidos por DGS. De este modo, la protección con polvos de materia prima contra la oxidación se convirtió en un objetivo en el desarrollo técnico, por ejemplo, el uso de la pulverización de plasma al vacío (VPS) [11,12]. Sin tener en cuenta los altos costos del proceso VPS, el efecto negativo de la alta temperatura que se mantuvo y la calidad de los recubrimientos de metal duro DGS nunca fue alcanzada con cualquiera de los procesos de pulverización de plasma.

La invención de la técnica de rociado por oxi-combustible de alta velocidad HVOF en los años ochenta [13], y su amplia introducción en la práctica industrial en los años 90, creó un proceso que finalmente dio una calidad de recubrimiento competitiva a los recubrimientos DGS. Hoy en día HVOF se ha convertido en la tecnología estándar para la preparación de recubrimientos de metal duro y se utilizan diferentes tipos de combustible: gases tales como propano, eteno e hidrógeno y también combustible líquido (queroseno). También existe una variación del proceso en el cual se utiliza aire en lugar de oxígeno para la combustión, aire-combustible de alta velocidad (HVAF). En la técnica de HVOF el recubrimiento retiene una microestructura similar a la del polvo inicial [14]. Las propiedades de revestimiento de metal duro pulverizadas con HVOF Se caracterizan por su alta fiabilidad y repetibilidad, ya que el proceso no está influenciado por partes fuertemente desgastadas de las pistolas de rociado.

Nascimento et al [1414] estudio el comportamiento de los recubrimientos de WC depositados por HVOF encontrando una pobre resistencia a la corrosión. Dichos resultados fueron similares para recubrimientos galvanizados con cromo duro, aunque estos últimos presentaron mejores características frente a la fatiga y la abrasión. Sin embargo, se observó una mejor resistencia a la corrosión cuando se incorporaron aglomerantes metálicos y otros en la matriz basada en WC. Se ha



reportado una mejor resistencia a la corrosión para recubrimiento WC-Co rociados con HVOF en comparación con recubrimientos galvanizados de cromo duro después de ser sometidos a pruebas de corrosión atmosférica [15-1714] y Perry et al [18] observaron mejoras adicionales al añadir Cr a la matriz basada en el recubrimiento WC. Saenger et al [19] observó que una mejor resistencia a la corrosión podía darse como resultado de la reducción de la porosidad al aumentar la cantidad de Co como aglutinante. Se observó una mejora significativa en el comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos WC-Co aplicados por HVOF después de modificar la composición de los recubrimientos con adiciones de NiCrAl [20].

Los estudios de corrosión llevados a cabo por Lekatou et al, sobre recubrimientos de WC-17Co tanto en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M [21] como en NaCl acuoso al 3,5% [22] revelaron que los procesos de corrosión activos fueron inducidos como resultado de un aglutinante no homogéneo que comprende una matriz de Co (W, C) con composición variable. La disolución activa de la fase aglutinante (Co) se produjo inicialmente durante la polarización anódica en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M [23]. Además, las exploraciones potenciodinámicas llevadas a cabo en ambas soluciones revelaron pseudopasividad que se pensaba podía estar asociada con la oxidación de W, Co y C. Una comparación de la resistencia a la corrosión electroquímica de los recubrimientos WC-17%Co y WC-17%Ni obtenidos por HVOF se realizó utilizando estudios de polarización e impedancia electroquímica [2423] y reveló que el mejor comportamiento frente a la corrosión asociado con el recubrimiento WC-17Ni se atribuyó a una combinación de menor porosidad de estos recubrimientos y mejor resistencia a la corrosión del ligante Ni, cuando se deposita sobre sustratos de acero dulce. Koon et al [25] realizaron ensayos de corrosión electroquímica que revelaron mayores valores de velocidad de corrosión en los recubrimientos WC-Co-Cr y WC-CrC-Ni, en comparación con las muestras de acero inoxidable recubiertas con cromo duro y el propio acero inoxidable.

El comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos WC-12Ni, WC-20Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub>-7Ni and WC-10Co-4Cr fue estudiado en 2011 por L.P. Ward et al [26].

Aplicados mediante HVOF en un sustrato de acero inoxidable ferrítico AISI 409. Dicho estudio se realizó a través de ensayos en cámara salina (5% NaCl, pH 6.5 a 7.2, 35°C, tiempo de exposición 19 a 558 horas) y muestreo potenciodinámico (0.6 M NaCl, 23°C, -1200 a +200 mv). Adicionalmente se caracterizaron los recubrimientos con microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido en conjunto espectroscopia de energía dispersiva (EDX). Las pruebas en cámara salina revelaron que para el recubrimiento WC-12Ni la corrosión prolongada se presentó después de 114 horas mientras que para los recubrimientos WC-20Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub>-7Ni y WC-10Co-4Cr se evidencio a las 19 horas de exposición. Este pobre rendimiento frente a la corrosión se atribuyó a los altos niveles de porosidad y a la presencia de micro fisuras dentro de los recubrimientos, posiblemente por una sinterización incompleta entre la matriz y los aglutinantes en el proceso de rociado, lo que resulto en un ataque directo al sustrato por la acción del medio salino. Adicionalmente las mediciones potenciodinámicas revelaron un pobre rendimiento frente a la corrosión de los recubrimientos en comparación con el sustrato de acero inoxidable, con valores de corrientes de corrosión mayores y potenciales de corrosión más negativos, posiblemente como resultado de una estructura deficiente y un posible efecto de acoplamiento galvánico entre el sustrato y el recubrimiento.



Figura 1. Valores de I<sub>corr</sub> para el acero AISI 409 y los recubrimientos WC-12Ni, WC-20Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub>-7Ni y WC-10Co-4Cr [26].

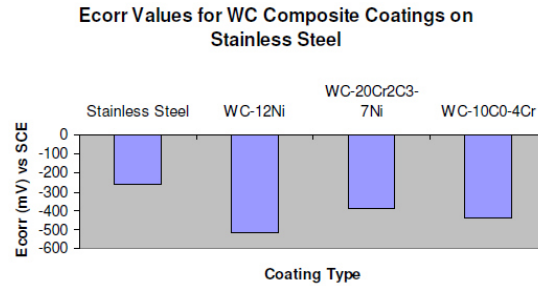


Figura 2. Valores de  $E_{corr}$  para el acero AISI 409 y los recubrimientos WC-12Ni, WC-20Cr2C3-7Ni y WC-10Co-4Cr [26].

Li-jun WANG et al [2726] estudiaron el efecto sobre la corrosión de adicionar Cr a los recubrimientos WC-Co obtenidos mediante HVOF sobre un acero S45C. se realizó caracterización micro estructural a través de SEM, difracción de rayos X y micro dureza Vickers. El comportamiento electroquímico se evaluó a través de un escaneo potencioestático en NaCl al 5%, 35°C, con un rango de potencial de -1 a 1 V y velocidad de muestreo de 3 mV/s. Las pruebas de cámara salina se realizaron en un ambiente de NaCl al 5% a una temperatura de 35°C y un tiempo de exposición de 400 horas. Se pudo observar que diferencia de potencial entre las partículas de WC y la matriz de aglutinante en el recubrimiento WC-Co es mayor que en el recubrimiento WC-Co-Cr, y la interfase entre la fase WC y la matriz proporciona un sitio propicio para que se genere corrosión micro galvánica o por hendidura, por lo que la corrosión galvánica es más significativa en el revestimiento WC-Co. Adicionalmente se pudo concluir que la velocidad de corrosión de las capas de revestimiento por rociado térmico está determinada principalmente por la composición de la matriz que proporciona dureza y adhesión del recubrimiento. Para recubrimientos de cermet de WC, la adición de Cr a materiales aglutinantes mejoró la resistencia a la corrosión en medio ambiente salino.

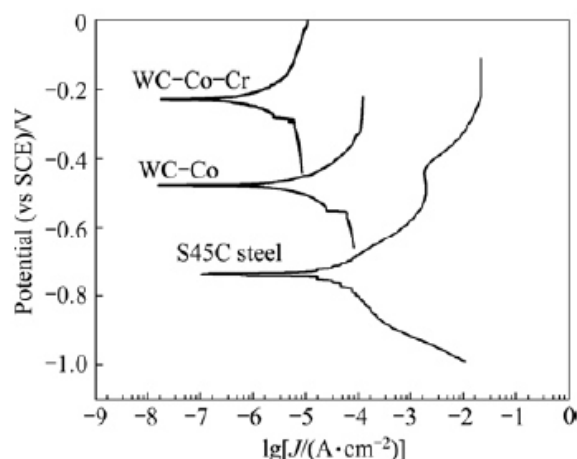


Figura 3. Curvas de polarización para los recubrimientos WC-Co-Cr, WC-Co y el acero S45C en NaCl al 5% [27]

El comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos WC-Co y TiC/Ni-Ti sumergidos en agua de mar depositados por rociado térmico sobre un acero 4135 fue evaluado por J. M. Guilemany et al en 2013 [28]. Se realizaron pruebas de polarización potenciodinamica en una celda de acuerdo al estándar ASTM y como electrolito de prueba se empleó agua de mar a 20°C, todos los potenciales fueron referenciados al electrodo de calomel saturado. Se obtuvo que el recubrimiento WC-Co presento un menor potencial de corrosión que el presentado por TiC/Ni-Ti como se puede observar en la figura 4, lo que indica que WC-Co tendrá una mayor velocidad de corrosión. Densidades de corriente más bajas se obtuvieron para el recubrimiento TiC/Ni-Ti (Figura 5). La corrosión del recubrimiento tiene lugar por disolución de la matriz debido a que el potencial de corrosión del Ni es menor que el potencial de corrosión del Co, la disolución de la matriz tiene lugar más lentamente para el recubrimiento TiC / Ni- Ti que Para el recubrimiento WC-Co.

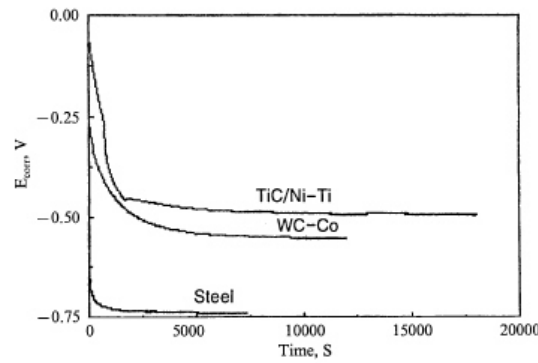


Figura 4. Potenciales de corrosión del acero y los recubrimientos WC-Co y TiC/Ni-Ti en un electrolito de agua de mar [2827].

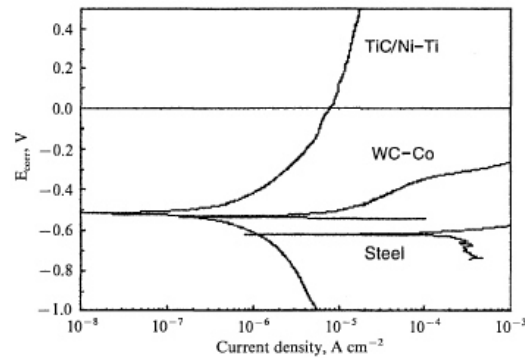


Figura 5. Curvas de polarización del acero y los recubrimientos WC-Co y TiC/Ni-Ti en un electrolito de agua de mar [2827].

El comportamiento frente a la corrosión del recubrimiento WC-12%Co fue estudiado por Z. Kamdi et al en 2014 [29]. Las pruebas electroquímicas se realizaron en tres electrolitos (HCL 0.5 M, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M Y NaOH 0.5 M) y la caracterización de los recubrimientos se realizó a través de microscopia electrónica de barrido. Los resultados de potencial de corrosión obtenidos (Tabla 1) muestran que la corriente de corrosión para la prueba en NaOH alcalino es cien veces más baja comparada con el electrolito ácido, lo que sugiere que la corrosión es menos agresiva en ambientes alcalinos y el recubrimiento WC-Co tiene mayor resistencia a la corrosión en este medio. Determinaron que el mecanismo de corrosión es por disolución del aglomerante seguido por una eliminación del carburo. Para este caso la corrosión del aglutinante y del carburo en HCl 0,5 M es aproximadamente de valor similar, ya



que no se observa disolución preferencial. Se pudo concluir que WC-Co tiene mayor resistencia a la corrosión en un ambiente alcalino comparado con el ambiente ácido.

Tabla 1. Parámetros del recubrimiento WC-12%Co en soluciones de HCL 0.5 M, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M Y NaOH 0.5 M [2928].

| Electrolyte                          | Corrosion potential, $E_{\text{corr}}$ ( $10^{-3}\text{V}$ ) | Corrosion current, $i_{\text{corr}}$ ( $10^{-6}\text{A}$ ) | Corrosion rate (mm/year) |
|--------------------------------------|--|--|--------------------------|
| 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | -383.823   | 349.210  | 9.439                    |
| 0.5 M HCl                            | -441.339   | 105.890  | 3.104                    |
| 0.5 M NaOH                           | -558.211   | 8.659  | 0.305                    |

### 1.3 Hipótesis

Los recubrimientos bimodales WC-Co-VC aplicados por rociado térmico HVOF tendrán una mejor resistencia a la corrosión y al desgaste que las presentadas por el acero AISI 4340 sin recubrimiento en ambientes ácidos debido a la adición de diferentes tamaños de partículas (nano y micrométricas), así como a la presencia de VC.

### 1.4 Objetivos

#### 1.4.1 Objetivo general

- Estudiar el comportamiento de la corrosión electroquímica de recubrimientos bimodales WC-Co-CV aplicados por HVOF, expuestos en ambientes ácidos y evaluar la resistencia al desgaste de este tipo de recubrimientos.

#### 1.4.2 Objetivos específicos

- Fabricar recubrimientos bimodales WC-Co-VC por medio de rociado térmico HVOF

- Caracterización Microscópica, mediante las técnicas de microscópica electrónica de barrido (MEB), y energía de dispersión de rayos X (EDS) los recubrimientos obtenidos mediante rociado térmico.
- Determinar los mecanismos y formas de corrosión, que afectan los recubrimientos y al sustrato en los diferentes electrolitos por medio de técnicas electroquímicas como Resistencia a la Polarización Lineal (RPL), curvas de polarización potenciodinamica (CPP) y Espectroscopia de Impedancia electroquímica (EIE).
- Evaluación de la resistencia al desgaste del recubrimiento bimodal WC-Co-VC.

### 1.5 Justificación

El tren de aterrizaje de una aeronave soporta todo el peso de un avión durante el aterrizaje y las operaciones en tierra; este forma parte de los miembros estructurales primarios de la aeronave. Sin embargo, una falla en el tren de aterrizaje de las aeronaves puede dar resultados catastróficos por el excesivo desgaste y la corrosión durante el funcionamiento. La superación a este problema fue el uso de la deposición electrolítica de cromo duro (EHC) Para mejorar la resistencia al desgaste y a la corrosión de La superficie del tren de aterrizaje de los aviones. Sin embargo, se han emitido fuertes regulaciones ambientales en los últimos años para disminuir significativamente las emisiones de cromo hexavalente que es altamente tóxico, el cual se sintetiza durante la deposición de EHC. Estas Regulaciones han conducido al desarrollo de diferentes tecnologías Para mejorar las propiedades superficiales del tren de aterrizaje y que sean amigables con el medio ambiente [30-3332]. El recubrimiento térmico WC-Co aplicado por HVOF se considera como una alternativa al cromado duro debido a su alta resistencia al desgaste y propiedades más respetuosas con el medio ambiente.

Debido a la carencia de información frente al estudio de los fenómenos corrosivos de este tipo de recubrimientos y su importante uso y auge en diferentes industrias, se plantea el estudio de un recubrimiento de composición bimodal, es decir con una

mezcla de tamaños de partículas nano y micrométricos los cuales han demostrado, de acuerdo a la literatura, ofrecer mejores propiedades mecánicas y tribológicas que el uso de un solo tamaño preferente. Adicionalmente se analizará el efecto de adiciones de pequeñas cantidades en peso carburo de vanadio, 2 y 5%, a la mezcla bimodal. Para dicho estudio se utilizarán 3 sustancias como electrolito para las pruebas electroquímicas, estos se seleccionaron de acuerdo a los ambientes en los cuales se encuentra inmerso el elemento a estudiar, en este caso el tren de aterrizaje. Los electrolitos serán: agua como medio de control, NaCl el cual es común en operaciones en ambientes salinos y  $H_2SO_4$  el cual se forma como producto del azufre presente en el ambiente debido a productos contaminantes.

## CAPÍTULO 2

---

*En el presente capítulo se aborda el marco teórico del trabajo por realizar. En este se menciona la corrosión en la industria aeronáutica, allí se mencionan los tipos y formas de la corrosión en la industria con sus respectivos factores que la promueven; de igual manera se describen algunos métodos usados en la protección superficial de diversos materiales haciendo énfasis en los recubrimientos, su clasificación, así como las técnicas para su aplicación a través de procesos de rociado térmico. Adicionalmente se exponen algunos conceptos sobre tribología y finalmente se presentan las técnicas de evaluación implementadas en los recubrimientos realizados en el presente trabajo.*

---

## 2 MARCO TEÓRICO

### 2.1 Corrosión en la industria aeronáutica

#### 2.1.1 Tipos de corrosión

Muchos de los tipos más comunes de corrosión que se presentan en aeronaves, aunque son mecánicamente diferentes, son similares en términos de sus efectos potenciales sobre la integridad estructural. Desde una perspectiva de efectos estructurales, parecen existir grupos "primarios" de morfología de la corrosión. Estos grupos principales se han clasificado como ataque general, picaduras e intergranular/exfoliación, con el propósito de estudiarlos como formas de corrosión estructuralmente significativas y únicas [34].

**Ataque general:** El ataque de corrosión general hace que el metal se consuma uniformemente sobre toda la superficie que se humedece con el ambiente corrosivo. En principio, este es un concepto fácil de entender, pero en la práctica, un estado tan corrosivo es casi imposible de obtener. La distribución uniforme de la corrosión

es una suposición simplificadora, utilizada en casos en que la corrosión es generalizada y el nivel de corrosión no es muy variado en toda la región corroída. El ataque general de corrosión también debilita los metales introduciendo hidrógeno (que fragiliza el metal), introduciendo una redistribución de la carga causando tensiones de flexión secundarias, o introduciendo concentradores de tensión (debido a la rugosidad de la superficie) que aceleran la nucleación y crecimiento de la grieta de fatiga.

En la práctica, el análisis de los efectos estructurales para el ataque general de corrosión generalmente se reduce hasta una pérdida de material de la sección neta. Esta pérdida de material se traduce en un aumento de la tensión de sección neta utilizada en la evaluación de la capacidad estructural frente a criterios tales como el diseño final y la carga límite, la resistencia residual y el crecimiento de la grieta. Este supuesto simplificado puede conducir a resultados no conservadores, particularmente en los análisis de crecimiento de grieta/fatiga

**Corrosión por picadura:** La corrosión por corrosión ocurre a menudo cuando una estructura está sufriendo un ataque de corrosión general. El medio corrosivo ataca toda la superficie, más particularmente las impurezas de la superficie y los puntos débiles, causando numerosos pozos aislados en la superficie de la estructura. Sin embargo, la corrosión por picadura puede distinguirse de la corrosión general por la casi ausencia de adelgazamiento del material medible y, en muchos casos, por la degradación severa de la integridad de una estructura con respecto a la corrosión general, particularmente en componentes dominados por tensión. La corrosión por picadura crea concentradores de esfuerzos que pueden contribuir a la generación de grietas si las condiciones de carga, material y entorno químico son favorables para ello. La influencia química de las picaduras también puede causar la fragilización del material en la superficie de la picadura, un factor que también puede mejorar la nucleación de la grieta y crecimiento corto de la grieta.

La mayoría de los metales que se utilizan actualmente en las estructuras de la industria aeroespacial hoy en día son susceptibles a la corrosión por picaduras en condiciones típicas de servicio. Los aluminios estructurales y los aceros de alta

resistencia son vulnerables a la corrosión, especialmente cuando los recubrimientos protectores se rompen. Los aceros de alta resistencia se seleccionan para su uso en algunos componentes debido a que los componentes llevan tensiones muy altas. Estos materiales de resistencia ultra alta también son conocidos por tener buena resistencia a los daños en las condiciones apropiadas, lo que significa que pueden resistir la formación de grietas de fatiga a su esfuerzo nominal de funcionamiento. Lo que la historia nos muestra, sin embargo, es que las estructuras hechas de estos materiales tienen una tolerancia de daño muy baja en presencia de picadura.

**Corrosión intergranular y exfoliación:** La corrosión intergranular, especialmente su subconjunto especial, exfoliación, es una causa bien conocida de fallas en la estructura de la aeronave, especialmente en aleaciones de aluminio de alta resistencia. Estas aleaciones utilizan ciertos elementos y tratamientos térmicos para elevar significativamente su resistencia a la tracción y el límite de elasticidad y lograr las impresionantes proporciones de resistencia-peso exigidas por la industria aeronáutica. Desafortunadamente, el aumento de la resistencia a menudo tiene ventajas inherentes en forma de disminución de la ductilidad y mayor susceptibilidad a la corrosión.

Las aleaciones de la serie 7xxx contienen cobre y zinc, y estas aleaciones son particularmente susceptibles al ataque intergranular, debido a las parejas galvánicas altas entre los cuerpos de grano y los límites producidos por el tratamiento térmico. La corrosión por exfoliación, según la definición de la ASTM, es: 'la corrosión que procede lateralmente desde los sitios de iniciación a lo largo de planos paralelos a la superficie, generalmente en los límites de los granos, formando productos de corrosión que obligan al metal a alejarse del cuerpo del material. La morfología en forma de escamas de la corrosión por exfoliación hace que el adelgazamiento de la sección transversal del material sea muy sobresaliente y, como tal, la exfoliación en la estructura de la aeronave se ha tratado típicamente como una amenaza a la integridad estructural de la misma manera que un ataque general [34].

### 2.1.2 Factores que afectan a la corrosión

Muchos factores afectan al tipo, velocidad, causa y gravedad de la corrosión del metal. Algunos de estos factores pueden ser controlados y otros no [35].

**Clima:** Las condiciones ambientales bajo las cuales se mantiene y opera una aeronave afectan en gran medida las características de corrosión. En un ambiente predominantemente marino (con la exposición al agua de mar y al aire salado), el aire cargado de humedad es considerablemente más perjudicial para una aeronave de lo que sería si todas las operaciones se llevaran a cabo en un clima seco. Las consideraciones de temperatura son importantes porque la velocidad del ataque electroquímico se incrementa en un clima caliente y húmedo.

**Materiales extraños:** Entre los factores controlables que afectan la aparición y propagación del ataque corrosivo se encuentra la presencia de materiales extraños que se adhieren a las superficies metálicas. Dichos materiales extraños incluyen:

- Suelo y polvo atmosférico.
- Residuos de aceite, grasa y escape del motor.
- Agua salada y condensación de humedad salina.
- Ácidos de batería derramados y soluciones de limpieza cáustica.
- Residuos de soldadura

### 2.1.3 Zonas propensas a la corrosión

Si bien en general un alto porcentaje de los elementos que forman parte de una aeronave son susceptibles a sufrir debido a la corrosión, a continuación, se mencionan algunas de las principales [35].

- Tubos de escape y boquillas del motor
- Compartimientos de baterías
- Desagües de fluidos

- Componentes del tren de aterrizaje
- Áreas del motor y ventilas de enfriamiento
- Superficies de control
- Áreas externas de la piel (bisagras, remaches, pernos)

## **2.2 Métodos para prevenir la corrosión**

### **2.2.1 Adecuado diseño**

Los errores en el diseño de las plantas son la causa más citada de falla de corrosión (58%) en las industrias de procesos químicos. Los errores de diseño son incluso culpados un poco más que la selección incorrecta de materiales. Aunque "obtener un mejor material" puede parecer la respuesta a cualquier problema de corrosión, se hace obvio, de acuerdo a las investigaciones sobre fallas, que en la mayoría de los casos el diseño podría ser mejorado[36].

El diseño y la selección de materiales deben realizarse en conexión entre sí. En este proceso deben tenerse en cuenta los componentes individuales, las interacciones entre ellos y la relación con otras estructuras y el entorno. Las diversas fases del ciclo de vida de la construcción, es decir, fabricación, almacenamiento, transporte, instalación, operación y servicio, mantenimiento y destrucción deben ser consideradas. La mayoría de las formas de corrosión se ven afectadas más o menos por la geometría: corrosión galvánica y termogalvánica, corrosión por hendidura, corrosión por erosión y cavitación, por fricción, corrosión por esfuerzo y por fatiga [37]. Alguno de los principales puntos para un correcto diseño se cita a continuación:

- Elegir un material que se corroa de manera uniforme con una tasa de corrosión satisfactoria en el ambiente involucrado y así poder estimarse una vida útil del componente de acuerdo al factor de seguridad establecido.



- Minimizar el tiempo de ataque disminuyendo el tiempo de contacto entre el metal y el ambiente. Esto se puede lograr facilitando el drenaje de líquidos y evitando la acumulación de sedimentos.
- Evitando que se creen depósitos en el metal ya sea producto del diseño o de cavidades formadas por la interacción entre cuerpos. De ser necesario que estas existan evitar la acumulación de sustancias o proteger estas cavidades con barreras de protección cuando esto sea posible.

### **2.2.2 Selección del material.**

Al seleccionar los materiales, cada componente debe ser considerado con respecto al diseño, la fabricación y su efecto sobre la geometría total. Sin embargo, también es importante que los materiales en componentes adyacentes sean compatibles. Con respecto a la corrosión, la compatibilidad con frecuencia significa que se deben evitar elementos galvánicos dañinos. Para prevenir la corrosión galvánica es necesario tener en cuenta no sólo los materiales estructurales principales, sino también el aislamiento y otros materiales secundarios. En muchos casos es posible evitar otras formas de corrosión utilizando una combinación favorable de materiales, por ejemplo, incluir un material que implique una protección catódica contra la corrosión uniforme, localizada, por picadura, hendidura o erosión en regiones críticas, incluso contra el agrietamiento por corrosión bajo tensión o corrosión fatiga. No sólo se deben especificar los grados de materiales estructurales, sino también el tratamiento superficial y los recubrimientos.

Las propiedades de corrosión y otras propiedades funcionales de los materiales dependen de varios factores externos tales como geometría, fabricación, condiciones de superficie, factores ambientales y condiciones de carga mecánica. Para cada propiedad funcional, estos factores tienen que ser evaluados. La selección final de materiales es a menudo el resultado de contemplar diversas propiedades y su dependencia de factores externos. Una selección adecuada de los materiales depende del conocimiento suficiente sobre cómo las condiciones

prácticas reales afectan a cada material candidato. Para evitar que se olviden aspectos importantes, deben utilizarse listas de verificación que incluyan el riesgo de diferentes formas de corrosión para cada candidato, las condiciones pertinentes que afectan a cada forma de corrosión, las posibilidades de cambiar las propiedades de corrosión de un determinado material, las posibilidades de aplicación de diversos métodos de protección, la accesibilidad para el mantenimiento, las condiciones ambientales, las cargas y los requisitos especiales durante diversas partes de la vida, etc.

Como una directriz general para la selección de materiales dictada principalmente por aspectos de corrosión, se puede usar la razón de la resistencia a la corrosión de los respectivos candidatos materiales [37]. Si la resistencia se basa en:

**Pasividad**, la aleación es adecuada para ambientes oxidantes (sólo en ausencia de especies que promuevan la corrosión localizada).

**Inmunidad**, la aleación es adecuada para reducir ambientes.

Algunas de las opciones al momento de elegir materiales que presenten una resistencia a los fenómenos de corrosión son: Aceros inoxidables, aceros inoxidables martensíticos, aceros inoxidables ferríticos, Aleaciones Níquel-Cobre, aleaciones Níquel-Molibdeno, aleaciones Níquel-Cromo-Hierro, aleaciones de Aluminio y Magnesio, aleaciones de Zirconio y Titanio, polímeros, concreto, carbón, grafito entre otros.

### 2.2.3 Modificación del medio

La modificación del medio con el fin de reducir las velocidades de corrosión puede lograrse a través de la modificación ya sea la temperatura, la velocidad del flujo o el contenido de oxígeno o bien con la adición de inhibidores. Si bien existen distintas maneras de lograr la modificación del medio en muchos casos resultan inviables por

ser condiciones propias de cada operación, quedando como alternativa única el uso de inhibidores.

Un inhibidor es un producto químico añadido al ambiente corrosivo en pequeñas cantidades para reducir la velocidad de corrosión. Algunos inhibidores interfieren con la reacción del ánodo, algunos con la reacción del cátodo y otros con ambos. Usualmente se usan para prevenir la corrosión general, pero la mayoría no son eficaces para prevenir ataques localizados, tales como corrosión por hendidura, picaduras o corrosión asistida por esfuerzo. Los inhibidores generalmente interactúan con la superficie metálica de alguna manera: para formar una película pasiva, para formar una película barrera de inhibidor adsorbido que puede ser sólo una monocapa o menos, o para formar una capa barrera gruesa de productos de reacción o inhibidor. Al considerarse el uso de inhibidores, se debe comprender qué problemas pueden resolverse con inhibidores, cuyos inhibidores pueden usarse en el entorno particular sin interferir con otros metales o con el proceso y si las adiciones de inhibidores serán económicamente prácticas [36]. Los inhibidores tienen una concentración crítica que debe alcanzarse o superarse para que sean eficaces y, en algunos casos, para evitar que empeoren la corrosión. En consecuencia, las adiciones del inhibidor deben ser frecuentemente monitoreadas y la corrosividad del ambiente verificada con pruebas de cupón o sondas electrónicas, tales como el tipo de polarización lineal. Algunos tipos de inhibidores son:

**Pasivadores:** Son inhibidores anódicos que desplazan el potencial de corrosión del metal bruscamente en la dirección positiva (noble). Estos inhibidores desactivan sitios anódicos en la superficie metálica haciendo que la densidad de corriente real exceda la cantidad necesaria para la pasivación. Los pasivadores se usan en pH neutro, principalmente para tratar las aguas de refrigeración.

**Barreras inhibidoras:** Los inhibidores pueden actuar como una capa de barrera entre el metal y el medio ambiente por absorción como una película sobre la superficie metálica o por precipitación de una escala compuesta sobre la superficie. Estos inhibidores de barrera generalmente cubren toda la superficie, tanto las áreas

anódicas como catódicas, aunque algunas afectan solamente áreas catódicas o sólo áreas anódicas. Es posible identificar los tipos de sitios afectados porque los inhibidores anódicos desplazan el potencial de corrosión del metal en la dirección positiva, los inhibidores catódicos lo desplazan negativamente y los inhibidores generales tienen poco efecto sobre ella.

**Venenos:** Inhiben la reacción catódica del hidrógeno o reducción de oxígeno. En ácidos, la combinación de átomos de hidrógeno en sitios de cátodo para formar hidrógeno molecular ( $H_2$ ) es envenenada por elementos del Grupo VA: P, As, Sb y Bi.

#### 2.2.4 Protección anódica y catódica

**Protección catódica:** El principio se basa en imprimir una corriente externa sobre el material, lo que fuerza el potencial del electrodo hacia abajo a la región inmune, o, para la protección contra la corrosión localizada, por debajo de un potencial de protección. En otras palabras, el material se hace el cátodo en una célula electroquímica; Se polariza catódicamente como se ilustra en las curvas de potencial vs logaritmo de la corriente (Figura 6)

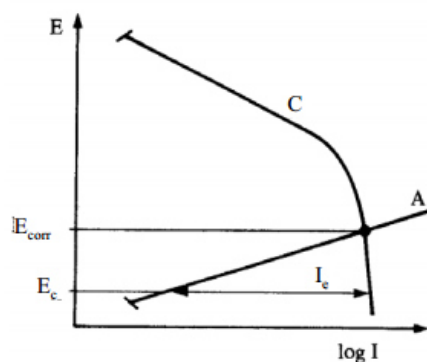


Figura 6. Protección catódica

La corriente externa  $I_e$  es la diferencia entre la corriente catódica y la corriente anódica en el potencial real  $E_c$ . A este potencial, la corriente anódica sobre el material protegido es muy baja, es decir, la corriente externa es casi igual a la

corriente catódica. La corriente externa se puede producir de dos maneras diferentes:

- Por medio de un material menos noble en forma de ánodos de sacrificio, que están conectados por conductores metálicos a la estructura a proteger.
- Por medio de una fuente de corriente externa, usualmente un rectificador. Se puede utilizar un electrodo de referencia para controlar el rectificador potencioestáticamente [37; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.**].

**Protección anódica:** La protección anódica puede aplicarse a materiales con una región pasiva bien definida y fiable y una densidad de corriente pasiva baja, es decir, con una curva de sobretensión anódica como la mostrada en la Figura 7. El material se polariza en la dirección anódica de modo que el potencial se eleva a la región pasiva. Como se indica en la figura, la densidad de corriente necesaria para mantener el potencial  $E_a$  en un valor adecuado es baja, y esto hace que el método se económico en su uso. Sin embargo, la densidad de corriente inicial  $i_{e_{max}}$  puede ser relativamente alta. La baja densidad de corriente en el estado de protección establecido conduce a una alta potencia de lanzamiento de la corriente, es decir, las áreas "en la sombra", las esquinas internas, etc. están adecuadamente cubiertas, manteniendo toda la superficie del componente en estado pasivo [37; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.**].

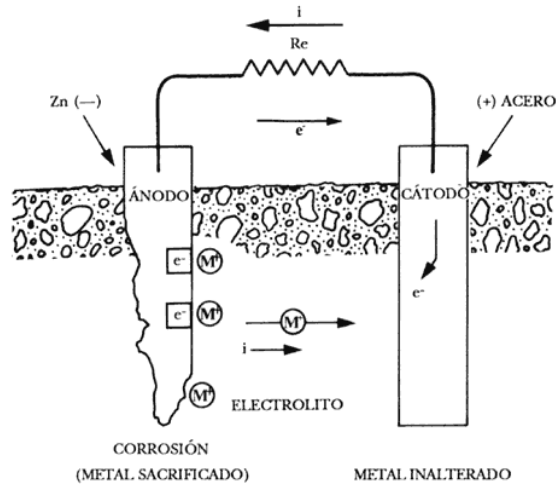


Figura 7. Protección catódica[37].

### 2.2.5 Recubrimientos.

El propósito principal de recubrir un metal es protegerlo de un ambiente corrosivo cuando el metal es adecuado para las condiciones de servicio en términos de propiedades mecánicas y físicas, pero presenta falencias para combatir la corrosión. El recubrimiento metálico con buenas propiedades mecánicas (generalmente de acero) suele ser más práctico en términos de costos y vida útil que seleccionar un material más resistente a la corrosión, pero más caro. La protección se puede lograr de cuatro maneras, con muchos recubrimientos que funcionan en más de una manera:

- Recubrimiento barrera que evita que el ambiente corrosivo entre en contacto con el metal.
- Recubrimiento de sacrificio que se corroe al dar protección catódica al metal subyacente
- Recubrimiento inhibidor que retarda las reacciones de los electrodos.
- Recubrimiento eléctricamente resistivo que sofoca las celdas de corrosión electroquímica. Las pinturas pertenecen a esta última categoría.

Ningún recubrimiento puede ser útil durante mucho tiempo si la superficie metálica debajo está oxidada o está contaminada con aceite, sales o similares. La clave para una buena protección es una buena preparación de la superficie, un paso aún más importante que las propiedades del recubrimiento en sí. La mayoría de los recubrimientos constan de más de una capa. Por ejemplo, un recubrimiento de conversión de fosfato podría cubrirse con un recubrimiento de pintura y varias capas de pintura más. Un recubrimiento galvanizado puede consistir en dos o tres metales diferentes chapados uno encima del otro. Cada capa aporta sus propias propiedades al proporcionar protección al metal base.

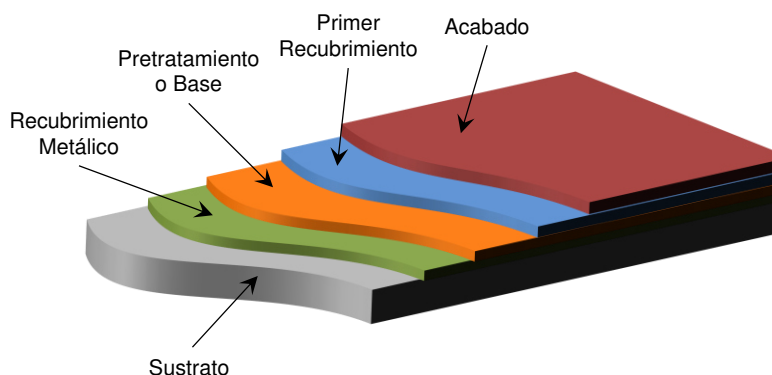


Figura 8. Capas de un recubrimiento[37].

## 2.3 Clasificación de los recubrimientos

### 2.3.1 Recubrimientos Metálicos.

Este tipo de recubrimientos puede ser catódico o anódico al sustrato de metal. Si es catódico, el recubrimiento debe ser una capa de barrera perfecta o la corrosión galvánica atacará el metal subyacente en cualquier poro o rasguño que se presente en el recubrimiento. Si es anódico puede proporcionar protección tanto de barrera como de sacrificio de manera que se evita incluso la corrosión de los bordes. Cuanto

más grueso sea el recubrimiento de sacrificio, más prolongada será la protección catódica.

Antes del recubrimiento, la preparación típica de la superficie implica el desengrasado con vapor de disolvente o una emulsión disolvente, la limpieza intermedia en una sustancia básica caliente y una salpicadura de ácido para eliminar las películas de óxido dejadas por las etapas anteriores y para grabar ligeramente la superficie. Cada paso es seguido de enjuagues con agua [36].

**2.3.1.1 Electrodeposición:** Los metales que se aplican como electrodeposición para la protección contra la corrosión incluyen níquel, cromo, zinc, cadmio y estaño. El cobre se electrodeposita como una capa inferior para sistemas de múltiples placas. La parte a ser chapada se hace el cátodo en un baño electroquímico que contiene iones del metal que formara la capa con un ánodo habitualmente compuesto del metal con el que se quiere recubrir el cual se disuelve durante el chapado. La corriente directa se aplica a la celda de modo que el cátodo sea lo suficientemente negativo como para reducir los iones metálicos en la superficie del cátodo. Pueden usarse interrupciones de corriente o reversiones periódicas de corriente para alisar la capa chapada.

#### **2.3.1.2 Inmersión en caliente:**

**Acero galvanizado:** El galvanizado se utiliza donde el acero debe permanecer útil en la atmósfera, el suelo, o el agua por 10-25 años. Aplicaciones típicas son el acero estructural para torres de transmisión eléctrica, alcantarillas, acero de refuerzo en hormigón prefabricado, elementos estructurales de puente, estandartes de luz y pilotes marinos. La galvanización por inmersión en caliente coloca una capa relativamente gruesa de zinc que es deseable porque la vida útil está linealmente relacionada con el grosor.



La galvanización por inmersión en caliente se aplica sumergiendo el acero en un baño de zinc fundido. La difusión del Zinc en el acero lo une fuertemente a medida que los dos metales forman tres delgadas capas intermetálicas entre la capa de zinc y el acero. Estas capas compuestas tienden a hacer la corrosión muy uniforme, pero son frágiles, por lo que para la chapa de acero galvanizado que debe formarse después de sumergir, las capas de compuesto pueden suprimirse añadiendo 0,1-0,2% de Al al baño o electrogalvanizando a temperatura ambiente.

**Aluminizado:** Acero recubierto de aluminio, fabricado por inmersión en caliente, se utiliza en la atmósfera donde a menudo supera la galvanización, pero no se utiliza genéticamente en agua.

**Galvalume:** 55Al - Zn. (en realidad 55Al-43.5Zn-1.6Si) es el recubrimiento de inmersión en caliente de más rápido crecimiento en todo el mundo. La aleación es dos a seis veces más resistente a la corrosión atmosférica que el acero galvanizado, tal vez hasta tres veces mejor en agua dulce, y probablemente equivalente en agua de mar.

**Acero al plomo:** El plomo aplicado al acero por inmersión en caliente, un material llamado "terne" cuando el plomo se alea con un poco de estaño, mejora la resistencia a la corrosión y la capacidad del acero de ser formado, pintado o soldado. Se utiliza principalmente para los tanques de la gasolina y las líneas de combustible de automotores.

### **2.3.1.3      *Recubrimientos depositados por vapor:***

**Aluminio:** Se deposita desde su vapor ionizado sobre componentes de acero de alta resistencia con un alto potencial negativo aplicado entre el acero y la fuente de vaporización. Las formas complejas pueden ser chapadas uniformemente con un recubrimiento denso, grueso (hasta 25  $\mu\text{m}$  o 1 mil) que es muy adherente y formable, reemplazando la inmersión en caliente.

**MCrAlY:** Las aleaciones de Cr, Al e Y, donde M es Co, Ni o Fe, se evaporan por haz de electrones y se depositan en vapor en las palas de las turbinas de gas y otras partes de la turbina para resistencia a la oxidación, sulfuración y corrosión en caliente.

**2.3.1.4      *Recubrimientos por rociado térmico:*** El material de recubrimiento en forma de alambre o polvo se alimenta a través de una pistola, donde es fundido y soplado por una corriente de gas comprimido sobre el sustrato. A medida que las gotas golpean la superficie, se aplanan en plaquetas que se adhieren y se ajustan a las irregularidades superficiales, produciendo una capa laminar que puede construirse mucho más gruesa que la galvanización. La fuente de calor para fundir la alimentación es acetileno u otro gas combustible, un arco eléctrico o plasma (gas inerte calentado en un arco eléctrico).

El aluminio y el zinc son los metales más comúnmente aplicados por rociado térmico, en los recubrimientos 50-500  $\mu\text{m}$  (2-20 mils) de espesor. Otros métodos utilizados para aplicaciones especiales incluyen aceros inoxidables austeníticos, bronce aluminizado, aleaciones de base de níquel y MCrAlY. El rociado de aluminio se ha utilizado en torres de televisión, plataformas petrolíferas costa afuera, buques, tanques de almacenamiento de combustible, vagones del ferrocarril, e incluso para hornos que funcionan a temperaturas de hasta 900 °C (1650 °F). El zinc se pulveriza sobre puentes, sobre acero en minas de carbón, interiores de tanques de almacenamiento de agua y otras aplicaciones similares.

**2.3.1.5      *Recubrimientos de Difusión:*** Las piezas previamente limpiadas se envasan en una mezcla de polvo que contiene el metal de recubrimiento, un relleno inerte y un activador. A continuación, el envase se mantiene a alta temperatura para permitir que el polvo se difunda en la superficie de las piezas y forme una aleación.

**Calorización:** Es un método de impregnación de acero con aluminio para producir una superficie con menos del 25% de Al. De este modo se pueden obtener capas

de difusión de estado sólido de hasta 1 mm (40 mils) de espesor. El acero calorizado se utiliza para las ollas de sal fundida, los supercalentadores de vapor y las piezas de horno hasta 750 ° C (1380 ° F).

**Acero cromado:** Acero con una capa de cromo, producido de manera similar al calorizado se utiliza para silenciadores de automóviles.

**Sherardizing:** El acero reacciona con zinc difundido, que forma los compuestos intermetálicos de Zn-Fe. El proceso se utiliza para recubrir piezas pequeñas, tales como tuercas, pernos y arandelas.

**2.3.1.6 Aleación superficial por láser:** El metal a proteger se recubre primero con una capa delgada del elemento de aleación mediante electrodeposición, deposición en fase vapor, rociado térmico o cualquier otra técnica, y después se funde la superficie con un rayo láser sobre esta. Las altas velocidades de enfriamiento o bien eliminan los precipitados de segunda fase o los hacen extremadamente finos, y también evitan la segregación de impurezas a los límites de grano. Los aceros inoxidables tratados con un láser pueden ser mucho más fáciles de pasivar y mucho más difíciles de perforar.

### 2.3.2 Recubrimientos de conversión

Un metal puede experimentar una reacción superficial que convierte su superficie en un compuesto inorgánico que es extremadamente adherente, ya que se forma a partir del propio metal. Esta superficie es extremadamente resistente a la corrosión, ya que el metal ya ha reaccionado.

**Anodizado:** Mientras que el magnesio y el Zinc son a veces anodizados, el proceso es muy común para el aluminio. El aluminio se convierte en el ánodo en una celda electroquímica y se corroe deliberadamente para construir una capa más gruesa de óxido protector que las formas en entornos naturales. Se utilizan diferentes tipos de celdas de baño dependiendo de las propiedades deseadas para la anodización. Un

baño de ácido bórico y boratos produce una capa de óxido de aluminio muy delgada e impermeable que tiene alta constante dieléctrica y resistencia a la oxidación. Para hacer un óxido más grueso, el electrolito de la celda debe disolver lentamente el óxido para dejar los poros para que la corriente fluya. Se pueden usar aceites y ceras para sellar la anodización para dar una mejor resistencia a atmósferas industriales, o selladores dicromatos para proporcionar protección adicional en entornos salinos.

**Recubrimientos de fosfato:** El hierro, el acero, el acero galvanizado o el aluminio se pueden rociar o sumergir en una solución diluida de ácido fosfórico más fosfatos de zinc, hierro o manganeso que reaccionan con el metal para formar una capa superficial de color gris a negro de fosfato metálico insoluble. La capa de fosfato proporciona un poco de protección contra la corrosión, ayuda a la formación en frío y aumenta la resistencia al desgaste, pero sobre todo se utiliza como base para pinturas en productos tales como carrocerías de automóviles y gabinetes de refrigeradores. El fosfato mejora la adherencia de la pintura y retarda la propagación de cualquier corrosión bajo la película de pintura. Como dieléctrico, aísla los sitios de anódicos y catódicos locales sobre la superficie metálica. Los poros en un recubrimiento de fosfato se sellan generalmente con un enjuague de cromato para mejorar la resistencia a la corrosión en las zonas más débiles del recubrimiento.

**Recubrimientos de cromato:** El aluminio, el Zinc, el cadmio, el acero y el magnesio reciben a menudo un tratamiento de cromato, usualmente por inmersión o rociado, para producir una película de cromato protectora sobre el metal, sellar otros recubrimientos de fosfato, óxido y similares, o para proveer un excelente ligante no poroso para la pintura. Los revestimientos resultantes, que varían en un espesor de 10 a 1000 nm, son principalmente un cromato de cromo hidratado, pero contienen cantidades extensas de otros metales y aniones. El color varía con el grosor, desde los transparentes hasta los azules iridiscentes y los verdes, con los amarillos típicos de los revestimientos más gruesos. Los recubrimientos de cromato, que son más insolubles en agua que otros recubrimientos de conversión, son excepcionalmente buenos para la corrosión en condiciones de inmersión. Los recubrimientos

proporcionan una capa de barrera, pasivan el metal e inhiben el proceso del cátodo, siendo la protección contra la corrosión directamente proporcional al espesor del recubrimiento.

**Recubrimientos óxidos:** El aluminio se oxida a menudo con soluciones que contienen cromato o dicromato para producir un óxido grueso y fuerte para una mejor resistencia a la corrosión o como base para lacas y barnices. Las películas producidas son de color gris y se pueden sellar con solución de dicromato caliente. En épocas pasadas, las armas de fuego y las herramientas hechas de acero eran azules, produciendo una capa superficial de principalmente  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , que tiene una apariencia agradable y se pensó para proporcionar protección de la corrosión. El acero se calentó a aproximadamente 300 °C en una capa de carbón caliente hasta aproximadamente 330 °C en un baño de sal hasta que se obtuvo el color deseado. El blanqueo químico puede conseguirse sumergiendo el metal en álcali caliente con un agente oxidante. En cualquier caso, el azulado proporciona poca protección, pero es suficientemente poroso para contener aceite y ceras que pueden proteger el acero del ataque atmosférico si se aplica regularmente. El blanqueo ha sido reemplazado en gran parte por revestimientos de fosfato.

**Nitruración y Carburación:** La resistencia al desgaste del acero se mejora por los tratamientos de endurecimiento superficial de carburación y nitruración. Difunden átomos de carbono o nitrógeno en la superficie para endurecerla, al mismo tiempo que producen altas tensiones de compresión en la superficie. Aunque los aceros cementados o nitrurados no son más resistentes a la corrosión que el acero no tratado, son resistentes al SCC, lo que requiere un esfuerzo de tracción en la superficie para abrir una grieta.

### **2.3.3 Recubrimientos orgánicos y recubrimientos internos (*linings*)**

El termino linings hace referencia a aquellos materiales utilizados para proteger las superficies interiores de túneles, tuberías o equipos de proceso. La diferencia entre

un recubrimiento de polímero y un *lining* es su grosor y, por tanto, en las condiciones de servicio y una diferencia en el mecanismo de protección. Un recubrimiento es delgado (por definición  $<0,5$  mm o 20 milésimas de pulgada), típicamente 50-100  $\mu$ m mientras que un *lining* suele estar alrededor de 3 mm (0,1 pulgadas). Un *lining* es lo suficientemente grueso para ser una barrera completa entre el metal y el medio ambiente, pero un recubrimiento no lo es. Los *linings* se aplican al interior de tanques y recipientes, donde se someten a condiciones de inmersión mientras que los recubrimientos se aplican al exterior, donde pueden ser sometidos a al medio ambiente, condensación, humos, salpicaduras y similares, pero no inmersión, lo que es particularmente grave.

Los *linings* son lo suficientemente gruesos como para ser barreras impermeables, pero los recubrimientos orgánicos (un término que incluye pinturas, barnices y lacas) son delgados y porosos. Tanto la humedad y el oxígeno penetran en los recubrimientos, y eso es todo lo que se necesita para establecer la corrosión. Sin embargo, no ocurrirá corrosión si los poros a través de la pintura son tan finos y tortuosos que la resistividad de la trayectoria del electrolito se hace muy grande. Además, las regiones cargadas localmente sobre las cápsulas de polímero atraen y mantienen los iones moviéndose a través de los poros. Una resistencia eléctrica de  $10^8 \Omega/\text{cm}^2$  es suficiente para detener la corrosión. Recubrimientos porosos de baja resistencia mantienen la humedad contra el metal, creando corrosión en las grietas, son peores que ningún recubrimiento. Múltiples capas delgadas son mucho más eficaces que una capa gruesa porque sólo unos pocos poros en una capa se conectarán con los poros en el siguiente. Un casco de barco de acero en agua de mar, por ejemplo, tendrá típicamente de cuatro a siete capas de pintura. La Marina de los Estados Unidos utiliza un sistema de cinco capas más protección catódica.

Algunos tipos de recubrimientos orgánicos contienen inhibidores de corrosión, como el plomo rojo o el cromato de zinc, que interfieren con la reacción del ánodo. Las pinturas ricas en zinc contienen polvo de zinc, que se convierte en una capa virtualmente completa de metal de zinc cuando la pintura se seca. La protección galvánica por el zinc ralentiza la corrosión y evita ataques localizados. La Estatua

de la Libertad y los pórticos del Centro Espacial Kennedy han sido pintados con silicato inorgánico de Zinc, que debería extender considerablemente sus vidas. Las pinturas ricas en zinc deben ser aplicadas como imprimación directamente al acero; No pueden aplicarse sobre otras pinturas, ni siquiera viejas y oxidadas, ya que no harán un buen contacto eléctrico con el acero para la protección galvánica. Las pinturas de zinc pueden acelerar la corrosión del acero con un aislamiento térmico húmedo por encima de los 60 °C donde el zinc se pasiva[36].

#### **2.3.4 Recubrimientos de cemento y de cristal “cerámicos”.**

**Esmaltes de porcelana:** El vidrio se utiliza para la línea de calentadores de agua caliente y reactores químicos, tanques de almacenamiento, válvulas y bombas en las industrias química, alimentaria y farmacéutica, especialmente cuando los ácidos fuertes deben ser manejados. El acero, el hierro fundido y la lámina de aluminio están recubiertos con vidrio, que a menudo contienen polvos cerámicos cristalinos, para producir una capa superficial atractiva y resistente a la corrosión con un espesor típico de 50-100 um. Los esmaltes de porcelana se utilizan con mayor frecuencia para electrodomésticos, artículos sanitarios, paneles, paneles arquitectónicos y letreros. Debido a que sólo ofrecen protección de barrera, deben estar libres de defectos.

Dos capas se aplican generalmente al acero: una capa de color oscuro de vidrio de borosilicato que se une al metal y una cubierta transparente o pigmentada, formulada para resistir el ambiente corrosivo específico que va a estar involucrado. Por ejemplo, los recubrimientos para hornos de cocina deben resistir ácidos y limpiadores de alimentos a valores de pH de 2 a 10 y temperaturas de hasta 315 ° C. Para el aluminio, con su capa de óxido natural que se adhiere al vidrio, sólo una capa de esmalte de porcelana se aplica.

Para recubrir el acero deben ser bajos los gases disueltos, en particular hidrógeno, o este se difundirá durante la fase de cocción y dejar agujeros en el vidrio. La

superficie de acero se limpia mediante chorreado con arena o decapado, luego se cubre con una suspensión de vidrio en polvo por inmersión o rociado, y se calienta en un horno a 800-870 °C, que funde el vidrio y lo une a el acero.

**Recubrimientos de cemento:** Cuatro tipos principales de recubrimientos cementosos se aplican generalmente al acero para resistencia a la corrosión.

- Silicato de potasio.
- Silicato de potasio modificado que contiene algún silicato de sodio.
- Aluminato cálcico.
- Cemento Portland.

Los silicatos experimentan reacciones de polimerización durante la solidificación, mientras que los dos últimos reaccionan con el agua para formar hidratos sólidos insolubles. Todos los tipos forman capas de barrera algo permeables, pero también forman condiciones alcalinas sobre la superficie del acero.

Los recubrimientos se pueden aplicar por fundición, pulverización o alisado. Las tuberías se recubren internamente enrollándolas con una fina mezcla de mortero dentro. Las tuberías también están recubiertas exteriormente con cemento para protegerlas de la corrosión del suelo y del agua ya veces para evitar la flotabilidad de los gasoductos sumergidos. Todos los recubrimientos de cemento pueden ser dañados por choque mecánico o térmico, pero son fácilmente reparables. El cemento Portland es barato, con una expansión térmica que se asemeja estrechamente al acero.

Los recubrimientos de cemento no son resistentes a álcalis fuertes, ácido fluorhídrico o sales de fluoruro. Los ácidos penetran lentamente en los recubrimientos, por lo que es una práctica común con recubrimientos colocar un recubrimiento intermedio de un elastómero resistente a la corrosión entre el acero y el recubrimiento de cemento. Los silicatos modificados en larga exposición al ácido sulfúrico forman algún sulfato de sodio voluminoso que puede agrietar o esparcir el recubrimiento.



## 2.4 Técnicas de aplicación de recubrimientos por rociado térmico

La obtención de recubrimientos es posible lograrse a través de diferentes técnicas tales como la deposición química en fase vapor (CVD), deposición física en fase vapor (PVD), deposición mediante laser, tratamientos químicos y electroquímicos y procesos de rociado térmico entre otros. La tecnología de las capas rociadas térmicamente está recibiendo una creciente atención como solución a los problemas superficiales de ingeniería que implican desgaste, corrosión a alta temperatura y acuosa, regulación térmica y degradación [38].

Una ventaja importante de los procesos de aspersión térmica es la gran variedad de materiales que se pueden usar para producir recubrimientos. Prácticamente se puede utilizar cualquier material que funda sin descomponerse. Una segunda ventaja importante es la capacidad de la mayoría de los procesos de aspersión térmica para aplicar recubrimientos a sustratos sin un efecto significativo de entrada de calor. Por lo tanto, los materiales con puntos de fusión muy altos, tales como el tungsteno, pueden aplicarse a piezas completamente mecanizadas y totalmente tratadas térmicamente sin cambiar las propiedades de la pieza y sin distorsión térmica excesiva de la pieza. Una tercera ventaja es la capacidad, en la mayoría de los casos, de desmontar y recubrir los recubrimientos desgastados o dañados sin cambiar las propiedades o dimensiones de las piezas. Una desventaja es la naturaleza de la línea de visión de estos procesos de deposición. Sólo pueden cubrir lo que la antorcha o el arma pueden "ver". Por supuesto, también hay limitaciones de tamaño. Es imposible cubrir cavidades pequeñas y profundas en las que una antorcha o una pistola no encajen [38]. Adicionalmente otras ventajas especiales del rociado térmico en comparación con los otros métodos de recubrimiento es el espesor de los recubrimientos siendo más gruesos y, en particular, que el equipo

de rociado es portátil, de modo que el trabajo de recubrimiento puede llevarse a cabo casi en cualquier lugar [37; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.**].

La

Tabla 2 resume las características de cuatro métodos principales de recubrimiento: electrodeposición, deposición química en fase vapor (CVD), deposición física en fase vapor (PVD) y rociado térmico. Tanto los costos iniciales del equipo como los costos de funcionamiento de los recubrimientos por electrodeposición son relativamente bajos. Sin embargo, los productos se consideran altamente tóxicos y están sujetos a una regulación gubernamental cada vez más estricta, con lo que el almacenamiento, la recuperación y la eliminación son las principales preocupaciones económicas. El equipo de rociado térmico, y por lo tanto su costo, varía si son sistemas simples de combustión o sistemas de rociado de plasma de baja presión controlados por ordenador.

Los costos operativos dependen en gran medida del costo de los consumibles, tales como materiales en polvo, alambre o varilla, así como de las cantidades y tipos de gases utilizados. Los costos de equipo para las CVD son moderados, entendiendo que la neutralización de los gases de salida es parte integral de cualquier sistema. Los costos operacionales de CVD están dominados por los costos del gas precursor y la necesidad frecuente de limpiar los sistemas. El costo del equipo de recubrimiento PVD es muy alto, debido a la necesidad de mantener vacíos altos en cámaras de volumen suficiente para hacer el proceso rentable. Los costos de operación se asocian con el grado de limpieza de la superficie necesario para la

adhesión del recubrimiento, así como los costos objetivo. La electrodeposición y CVD son procesos de recubrimiento omnidireccionales, mientras que rociado térmico y PVD son procesos de línea de vista. La adhesión de los recubrimientos por rociado térmico, en general, se consigue por unión mecánica[38].

Tabla 2. Técnicas para aplicar recubrimientos

| <b>Característica</b>          | <b>Electrodeposición</b>      | <b>Rociado térmico</b>                        | <b>CVD</b>                     | <b>PVD</b>                     |
|--------------------------------|-------------------------------|---|--------------------------------|--------------------------------|
| <b>Costo equipos</b>           | Bajo                          | Bajo a moderado                               | Moderado                       | Moderado a alto                |
| <b>Costo operación</b>         | Bajo                          | Bajo a moderado                               | Bajo a moderado                | Moderado a alto                |
| <b>Ambiente del proceso</b>    | Solución acuosa               | Atmosférico a vacío bajo                      | Atmosférico a vacío moderado   | Vacío alto                     |
| <b>Geometría recubrimiento</b> | Omnidireccional               | Línea de visión                               | Omnidireccional                | Línea de visión                |
| <b>Espesor recubrimiento</b>   | Moderado a grueso             | Grueso  | Delgado a grueso               | Muy delgado a moderado         |
| <b>Temperatura sustrato</b>    | Baja                          | Baja a moderada                               | Moderada a alta                | Baja                           |
| <b>Adherencia</b>              | Enlace mecánico moderado      | Buen enlace mecánico                          | Muy buen enlace químico        | Moderado enlace mecánico       |
| <b>Acabado superficial</b>     | Moderadamente grueso a espejo | Grueso a suave                                | Suave a espejo                 | Suave a espejo                 |
| <b>Material recubrimiento</b>  | Metales                       | Polvo/alambre, metales, polímeros y cerámicos | Metales, cerámicos y polímeros | Metales, cerámicos y polímeros |

#### 2.4.1 Clasificación de los procesos de rociado térmico

La Figura 9 ilustra los tres procesos principales de recubrimiento por rociado térmico: llama, arco de plasma y arco eléctrico, con muchos de sus subconjuntos. Cada uno de estos procesos abarca muchos más subconjuntos y cada uno tiene su propio rango característico de temperatura, entalpía y velocidad. Estos atributos a su vez desarrollan características de recubrimiento que son únicas para cada proceso; En los términos más simples, éstos incluyen la resistencia de la unión del recubrimiento, la porosidad, las inclusiones (normalmente óxidos) y la dureza [38].

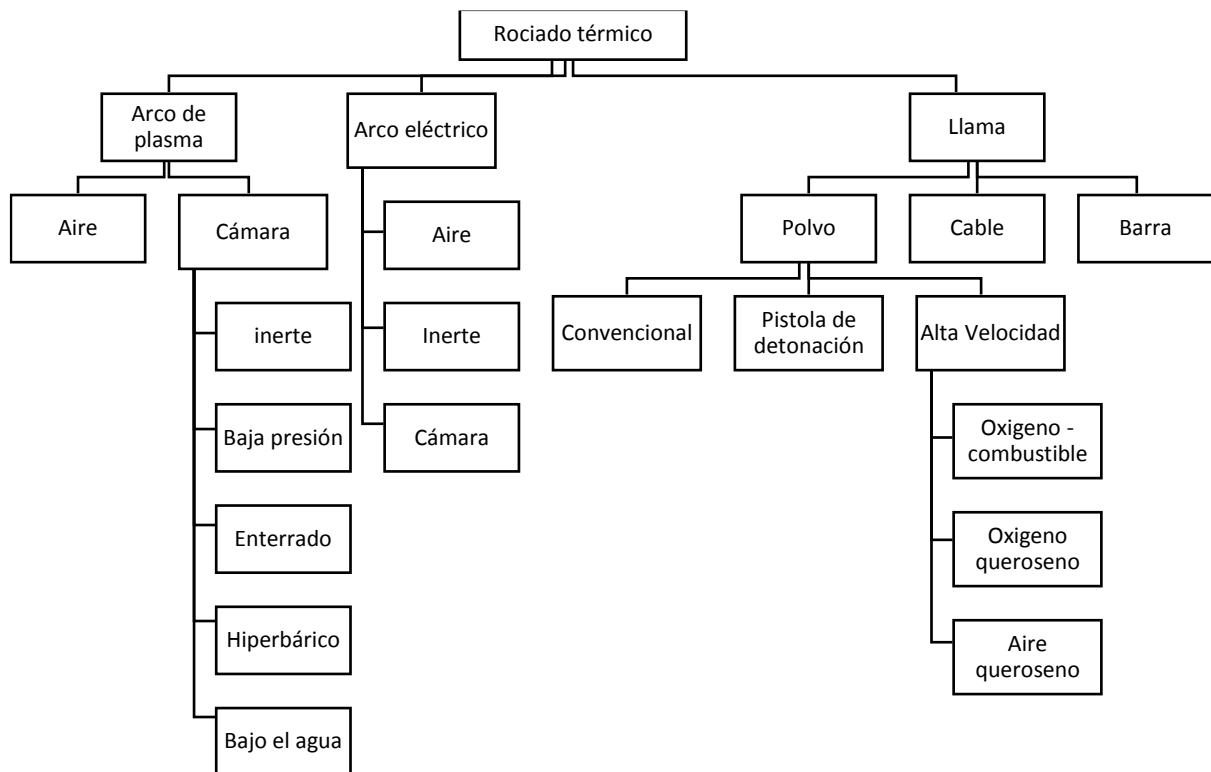


Figura 9. Clasificación procesos de rociado térmico

#### 2.4.2 Características del proceso de rociado térmico

La Figura 10 es una representación esquemática de un proceso de rociado en polvo en el que sobresalen las principales características del proceso que afectan a la calidad del recubrimiento. El proceso puede ser visto como tratamiento térmico de alta velocidad (relacionando tiempo, temperatura y masa) donde el objetivo es traer la masa de polvo a la temperatura deseada durante un periodo de tiempo dado. El

tiempo que una partícula pasa en el chorro del proceso se llama tiempo de permanencia; Se rige por la velocidad del gas y las características de las partículas de polvo. La velocidad del gas a su vez se determina por el flujo total de gas a través de la boquilla, las características del gas y la energía que actúa sobre o como resultado del proceso. La velocidad de la partícula es entonces una función de la velocidad del chorro acoplada con las características de las partículas, es decir, tamaño, morfología y masa. La temperatura de una partícula determinada es, pues, una función de la entalpía, la velocidad, la trayectoria y sus propias propiedades físicas y térmicas.

Las temperaturas del gas en la corriente de rociado varían considerablemente en función del proceso. En los procesos de rociado por llama, la temperatura se determina en orden por las características del combustible, la relación de oxígeno o aire a combustible y la presión en la zona de combustión. Las temperaturas para los gases combustibles comunes varían de 2540 a 3150 °C. Lo que comúnmente no se aprecia es el gran calor generado por estos procesos. Las antorchas estándar de oxicorte funcionan a energías de 20 a 50 MJ (20.000 a 50.000 Btu). Los procesos de alta velocidad operan a energías entre 500 MJ y 1 GJ (500.000 Y 1 millón de Btu). Los dispositivos de rociado por arco de plasma funcionan a energías de 72 a 720 MJ (20 a 200 kW), que es el equivalente eléctrico de 68.280 a 682.800 Btu. Las temperaturas del arco de plasma son típicamente 20.000 °C, que es considerablemente más alto que el punto de fusión de cualquier sustancia conocida. Las pistolas de arco eléctrico funcionan con energías entre 1,3 y 36 MJ (0,38 y 10 kW). Las pistolas de rociado de arco eléctrico de alta pulverización funcionan con energías de hasta 135 MJ (37,5 kW).

La temperatura y la velocidad varían considerablemente dentro del chorro, debido a varios factores. El más significativo de éstos es la diferencia en temperatura entre el núcleo caliente del jet chorro y su ambiente alrededor relativamente frío. Los chorros de plasma están confinados por boquillas refrigeradas por agua. Los procesos impulsados por la llama, con algunas excepciones, son dispositivos enfriados por aire que funcionan en condiciones ambientales. La caída de

temperatura desde el núcleo de chorro hasta el límite entre la boquilla y el entorno es típicamente de varios miles de grados sobre unos pocos milímetros. Esta caída de temperatura causa una caída correspondiente en la velocidad del gas y un aumento de la viscosidad del gas hacia los límites externos. La temperatura y la velocidad también disminuyen a medida que el chorro sale de la boquilla, de manera que hay gradientes radiales y axiales de la temperatura del gas, la velocidad del gas y la viscosidad del gas. En esas distribuciones complejas, se inyecta una distribución de polvo. En la superficie el proceso parece caótico; Sin embargo, estas interacciones son favorables, ya sea por diseño o por casualidad [38].

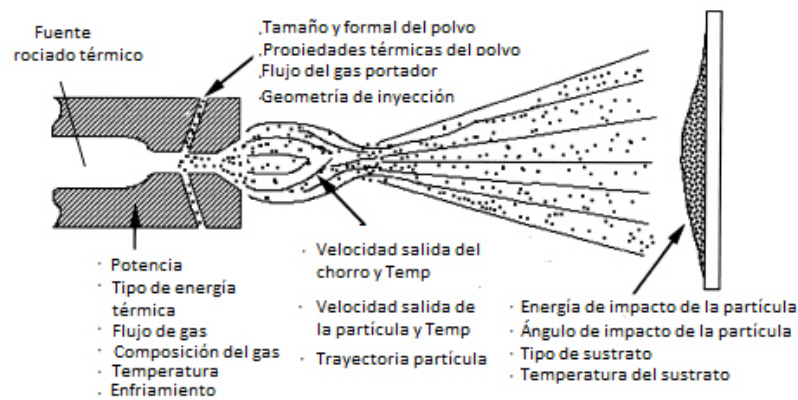


Figura 10. Parámetros típicos y variables de los procesos de rociado térmico.

### 2.4.3 Procesos de rociado térmico

**Rociado térmico por llama:** Utiliza la energía química de la combustión de los gases combustibles para generar calor. Las antorchas de oxiacetileno son las más comunes, utilizando el acetileno como combustible principal en combinación con el oxígeno para generar temperaturas de combustión más altas. Los polvos, alambres o barras se introducen axialmente a través de la parte trasera de la tobera en la llama a la salida de la boquilla. Los materiales de alimentación se funden y las partículas/gotas se aceleran hacia la superficie del sustrato por el flujo de gas en expansión y los chorros de aire. Se pueden usar varillas y alambres de óxido y metal

como material de recubrimiento. Una ventaja significativa de los alambres y barras sobre los polvos es que el grado de fusión es significativamente mayor, produciendo recubrimientos más densos. Además, el aire de atomización produce gotitas más finas, que a su vez producen recubrimientos más finos y más suaves. El rociado por llama es capaz de depositar una amplia gama de materiales, que van desde polímeros hasta cerámicas y metales refractarios[38].

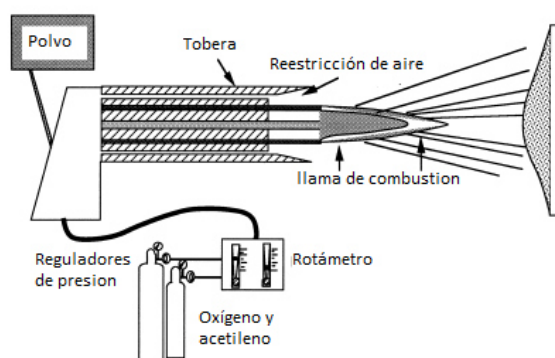


Figura 11. Sistema de rociado por llama (Polvo) [38]

**Rociado térmico por pistola de detonación (D-Gun):** Las pistolas de detonación producen chorros de energía térmica y cinética más altos confinando la combustión dentro de un tubo o barril en el que se introducen los polvos. Este diseño produce una mayor transferencia de calor y momentum a las partículas de polvo. El rociado por detonación se ilustra esquemáticamente en la Figura 12. En la técnica rociado por detonación, una mezcla explosiva de combustible, oxígeno y polvo se introduce en un tubo o barril largo y se enciende por una bujía. La onda de detonación-presión resultante calienta y acelera las partículas de polvo arrastradas, que se desplazan por el barril refrigerado por agua hacia el sustrato. El nitrógeno se utiliza para purgar el barril, entre las detonaciones. El ciclo de purga, inyección y detonación se repite a una frecuencia de 3 a 6 Hz. Los procesos de pulverización por detonación son más calientes y producen tiempos de permanencia de partículas más largos que rociado por llama convencional. Se generan altas velocidades de partículas, superiores a 800 m/s. Se ha demostrado que estas altas velocidades de partícula

mejoran la deformación de las partículas y aumentan la unión partícula/recubrimiento, eliminando gran parte de la porosidad típicamente encontrada en recubrimientos convencionales pulverizados con llama [38].

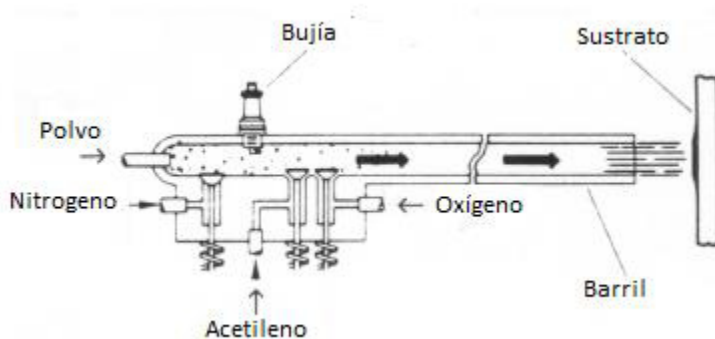


Figura 12. Sistema de rociado por pistola de detonación [38]

**Rociado térmico por oxicombustible de alta velocidad (HVOF):** El proceso de rociado HVOF es similar, en algunos aspectos, al proceso por pistola de detonación. Al igual que el rociado por detonación, el HVOF tiene una combustión interna confinada extendida. Sin embargo, a diferencia del proceso D-Gun, HVOF opera sobre una base continua y estable. En principio, los gases combustibles de alto volumen se alimentan en una cámara de combustión, alimentando una boquilla de confinamiento (barril) de 8 a 30 cm de largo a través de la cual los gases de combustión salen del dispositivo. El volumen total de flujo de gas, junto con la alta temperatura de combustión, crea velocidades de gas en el rango de 1525 a 1825 m/s en la salida de la boquilla. Los gases oxicombustibles de alta velocidad usados incluyen hidrógeno, propileno, propano, acetileno y queroseno. Las pistolas de oxígeno de alta velocidad tienen cámaras de combustión refrigeradas por aire o agua las cuales queman las mezclas de combustible/oxígeno a presión y aceleran la corriente de llama/gas resultante a través de un tubo o boquilla confinado o enfriado. Los polvos, soportados por un gas portador, son alimentados a la tobera, donde las partículas se arrastran dentro de la llama/chorro de alta presión confinada.



La Figura 13 lustra las características básicas incorporadas en un diseño HVOF de combustión interna: enfriamiento con agua, inyección de partículas y una boquilla para producir expansión supersónica de los gases de combustión. La transferencia de calor de la partícula y la eficiencia aumentan con el tiempo de permanencia por este diseño. Se ha demostrado que la alta velocidad del gas generado por HVOF, mucho más alto que en el chorro de llama o plasma convencional, aumenta la velocidad de la partícula, con un aumento correspondiente en la densidad del recubrimiento y la adhesión del revestimiento [38].

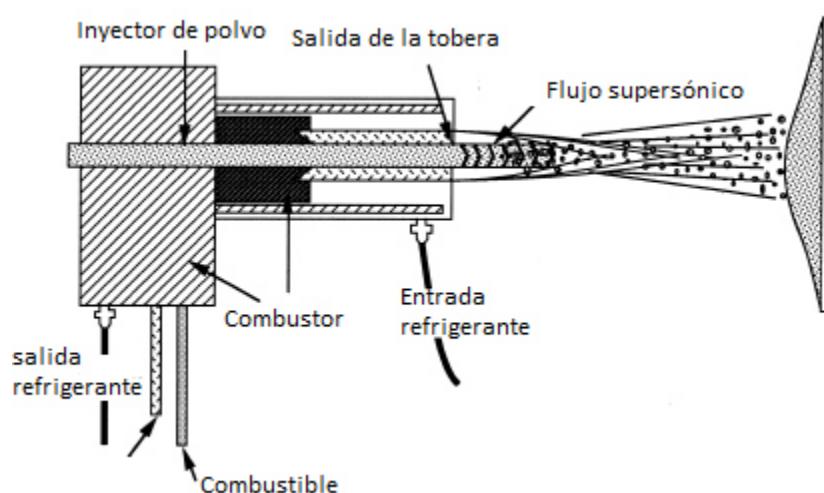


Figura 13. Sistema de rociado por HVOF [38]

**Rociado térmico por arco eléctrico:** A diferencia de los otros procesos de rociado térmico, que indirectamente calientan las partículas usando chorros de gas, los procesos de rociado con arco eléctrico utilizan un proceso de rociado por un arco eléctrico de corriente continua, al golpear dos hilos de electrodo consumibles para efectuar la fusión directa. Se forma un arco eléctrico en el intersticio entre las puntas de alambre cuando los dos alambres se alimentan continuamente juntos. El proceso se muestra esquemáticamente en la Figura 14. Debido a que los hilos se funden directamente por el arco, el rendimiento térmico del proceso de rociado por arco eléctrico es considerablemente mayor que el de cualquier otro proceso de rociado térmico. Un chorro de aire de alta velocidad situado detrás de la intersección de los alambres corta el metal fundido que se forma continuamente cuando los alambres

se introducen en el arco y se funden. El flujo de aire de alta velocidad oscila entre 0,8 y 1,8 m<sup>3</sup>/min. Como el metal fundido cae de los alambres, este es atomizado o convertido en partículas más pequeñas, creando una distribución fina de gotitas de metal fundido. El aire de atomización se utiliza también para acelerar las partículas hacia la superficie del sustrato, donde las partículas fundidas impactan, se deforman y se solidifican para formar un recubrimiento. Sin embargo, a diferencia de la llama o el rociado de plasma, las gotas ya están fundidas cuando el material es recogido y arrastrado en el chorro, y a diferencia de otros procesos, las partículas comienzan a enfriarse inmediatamente después de abandonar la zona de arco. Con el fin de minimizar la oxidación en el proceso de rociado por arco eléctrico, el tiempo de permanencia debe acortarse utilizando distancias de separación cortas y altos flujos de aire de atomización. Figura 14 ilustra la corriente continua de metal fundido que sale de las puntas de alambre que se rompen por los chorros de aire.

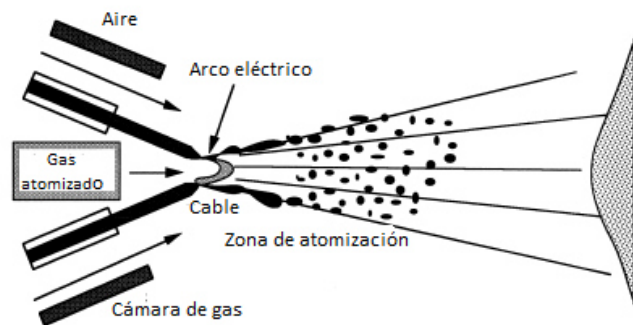


Figura 14. Sistema de rociado por arco eléctrico [38]

El rociado de arco eléctrico transfiere menos calor al sustrato por unidad de material rociado que cualquier otro proceso convencional de rociado térmico, debido a la ausencia de chorro de llama o de plasma. La única entrada de calor a la pieza es el calor "sensible" soportado por las partículas individuales en la corriente de pulverización. Los materiales para el rociado de arco eléctrico se limitan a materiales conductores que se puedan formar en alambres. Sin embargo, el uso de cables con núcleo ha ampliado la gama de materiales para incluir cermets y materiales amorfos. Los cables con núcleo consisten en un tubo metálico con polvo en el núcleo. Estos

polvos son generalmente carburos o aleaciones amorfas. También se pueden fabricar cables con núcleo mediante la envoltura de un alambre de menor calibre con una vaina de una aleación diferente [38].

**Rociado térmico por plasma:** El plasma, a menudo llamado el cuarto estado de la materia, normalmente consiste en átomos neutros, iones positivos y electrones libres. El plasma se produce por transferencia de energía a un gas hasta que el nivel de energía sea suficiente para ionizar el gas, permitiendo que los electrones e iones actúen independientemente uno del otro. El estado del plasma se logra cuando, bajo un campo eléctrico, las corrientes pueden ser sostenidas a medida que los electrones libres se mueven a través del gas ionizado. Una vez que se elimina la entrada de energía, los electrones y los iones se recombinan, liberando calor y energía luminosa. Las fuentes de energía para los plasmas térmicos utilizados en los dispositivos de rociado son usualmente corriente directa, arcos eléctricos o descargas de RF (a veces denominadas plasma de inducción). Los plasmas térmicos también pueden generarse usando microondas, radiación gamma, y arcos eléctricos de corriente alterna [38].

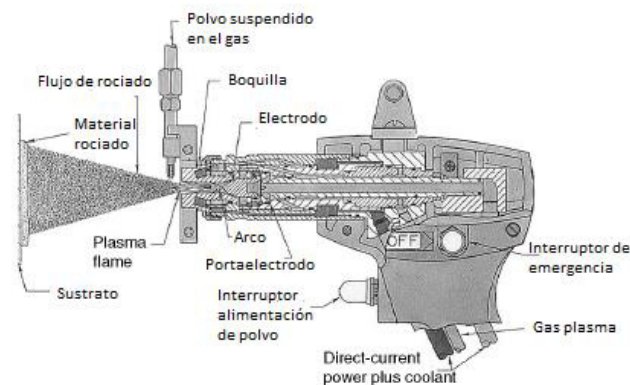


Figura 15. Sistema de rociado por plasma [38]

El rociado por arco de plasma de corriente directa es el más flexible de los procesos de rociado térmico con respecto a los materiales que se pueden rociar, debido a los gases inertes, la alta velocidad del gas y las temperaturas extremadamente altas.

Los componentes básicos y el diseño de una pistola de plasma de arco se ilustran en la Figura 15

La pistola de plasma de corriente directa combina un cátodo alineado axialmente (típicamente, 1, a 2% de tungsteno endurecido) y un ánodo/boquilla (típicamente, cobre OFHC). El tungsteno se utiliza como cátodo por dos razones: Primero, tiene un alto punto de fusión ( $> 3500$  K), y segundo, es un buen emisor termiónico, liberando fácilmente electrones para mantener la descarga del arco. Típicamente, la punta de tungsteno endurecida opera en o cerca de su punto de fusión, debido a altas densidades de corriente de electrones, que calientan localmente la punta del cátodo. Un ánodo/boquilla de cobre enfriado por agua se contrae y estabiliza espacialmente el arco y acelera los gases expansivos calentados expansivos. Los cátodos se basan en la conducción y el alto punto de fusión del tungsteno para sobrevivir al arco de alta temperatura, ya que no son directamente refrigerados por agua. Las pistolas de arco de plasma de corriente directa se refrigeran intensamente con agua para evitar la fusión y para minimizar la erosión en el cátodo y la boquilla.

Los gases formadores de plasma se introducen a través de la parte posterior de la pistola. Típicamente, estos gases entran en la cámara de arco a través de un anillo de gas (inyector de gas) que imparte un flujo de giro o vórtice al gas. El vórtice estabiliza el arco en la punta del cátodo en la región de baja presión del vórtice y hace girar el accesorio del arco o la raíz del arco en el ánodo. Esto se llama estabilización de vórtice. La rotación del accesorio de arco anódico minimiza la erosión por arco del ánodo. Los gases calientes se expanden radialmente y axialmente, acelerándose a medida que se expanden y salen a través de la boquilla. Dependiendo de la relación de presión entre la zona de arco y la salida de la boquilla de la pistola, los gases (chorro de plasma) se expanden de forma subsónica o supersónica. Muchos diseños de pistola usan una boquilla convergente/divergente para lograr una expansión supersónica, lo que aumenta la velocidad de la partícula. Otros diseños intencionalmente ralentizan el plasma a velocidades subsónicas para aumentar el tiempo de permanencia [38].

## 2.5 Tribología

La palabra tribología es derivada de la palabra griega “tribos” que significa frotamiento, por tanto, la traducción literal podría ser “la ciencia del frotamiento”. Los diccionarios definen tribología como la ciencia y la tecnología de superficies interactuando en movimiento relativo y prácticas relacionadas. La tribología estudia condiciones de operación aplicadas a problemas de gran significado económico, es decir, fiabilidad, mantenimiento, y desgaste de equipo técnico, en el rango de dispositivos desde naves espaciales hasta del hogar. Las interacciones superficiales en una interfase tribológica son altamente complejas, y su entendimiento requiere conocimiento de varias disciplinas incluyendo física, química, matemáticas aplicadas, mecánica de sólidos, mecánica de fluidos, termodinámica, transferencia de calor, lubricación, diseño de máquinas, entre otras. La tribología estudió, casi en exclusiva, los problemas relacionados con el deslizamiento lubricado porque éste ha sido hasta el presente el único que ha permitido aplicaciones tecnológicas prácticas.

El rápido desarrollo de la tribología sin lubricación se debe a la aparición de los recubrimientos duros en los últimos años y ésta se debe en gran parte a la disponibilidad de procesos para hacer recubrimientos, PVD, CVD y rociado térmico, con los cuales se pueden lograr propiedades que antes eran inalcanzables. Aunque los principios fundamentales de la mayoría de estos procesos han sido conocidos desde varios años atrás, los requerimientos para la explotación a escala industrial sólo se han podido satisfacer en los últimos años [4039].

La importancia de la investigación del contacto de una aspereza nanométrica en estudios de tribología fundamental ha sido ampliamente reconocida. La proliferación de microscopias basadas en punta (el microscopio túnel de barrido y el microscopio de fuerzas atómicas) y las técnicas informáticas para simular interacciones

superficie-punta y propiedades interfaciales, han permitido investigaciones sistemáticas de problemas interfaciales con alta resolución. Estos avances han permitido el desarrollo del nuevo campo de microtribología, nanotribología, tribología molecular o tribología a escala atómica. En macrotribología o tribología convencional, las pruebas de fricción son conducidas sobre componentes de masa relativamente grande bajo condiciones de alta carga. En estas pruebas, el desgaste es inevitable y las propiedades del volumen de los componentes en contacto dominan el desempeño tribológico. En micro y nanotribología, al menos uno de los dos componentes en contacto tiene masa muy pequeña y las pruebas son realizadas bajo condiciones de carga muy baja, en estas condiciones, el desgaste es nulo o mínimo y las propiedades superficiales dominan el desempeño tribológico.

Aunque los estudios micro/nanotribológicos son críticos para estudiar dispositivos de tamaño micro y ciertas nanoestructuras, estos estudios son también considerados para el entendimiento fundamental del fenómeno interfacial en macroestructuras para proveer un puente entre la ciencia fundamental y la ingeniería. El crecimiento industrial de la sociedad da origen a la necesidad de reducir o controlar la fricción y el desgaste por varias razones, aumentar la vida útil de la maquinaria, hacer motores más eficientes, conservar las fuentes de energía y mejorar la seguridad de funcionamiento. Actualmente, existe un considerable conocimiento teórico acerca de las propiedades mecánicas y tribológicas de superficies recubiertas y hay un consenso muy general de los mecanismos físicos y químicos básicos que ocurren. En el caso de las pruebas tribológicas experimentales no están claras del todo, las contribuciones de los parámetros de prueba sobre cada caso particular, debido a la complejidad de los mecanismos en los contactos tribológicos. Por tanto, aún se está lejos de la situación donde el coeficiente de fricción o la tasa de desgaste, se puedan predecir con certeza para las condiciones de un contacto particular en base únicamente a análisis teóricos. Una indicación de esto, puede ser encontrada en numerosos artículos publicados que describen medidas experimentales de propiedades de fricción y desgaste de recubrimientos, entre los cuales es difícil comparar el desempeño de un

recubrimiento determinado, debido a que las medidas son efectuadas con diferentes tipos de aparatos, diferentes geometrías de contacto, diferentes parámetros de prueba y en diferentes ambientes.

Cuando dos superficies nominalmente planas son colocadas en contacto, la rugosidad superficial causa muchos puntos de contacto discreto, figura Figura 16. La suma de las áreas de todos los puntos en contacto constituye el área real de contacto o simplemente el área de contacto, y para la mayoría de los materiales ésta será sólo una pequeña fracción del área aparente (nominal) de contacto, la cual ocurriría si las superficies fueran perfectamente lisas. El área real de contacto es una función de la textura superficial, propiedades del material y las condiciones de carga

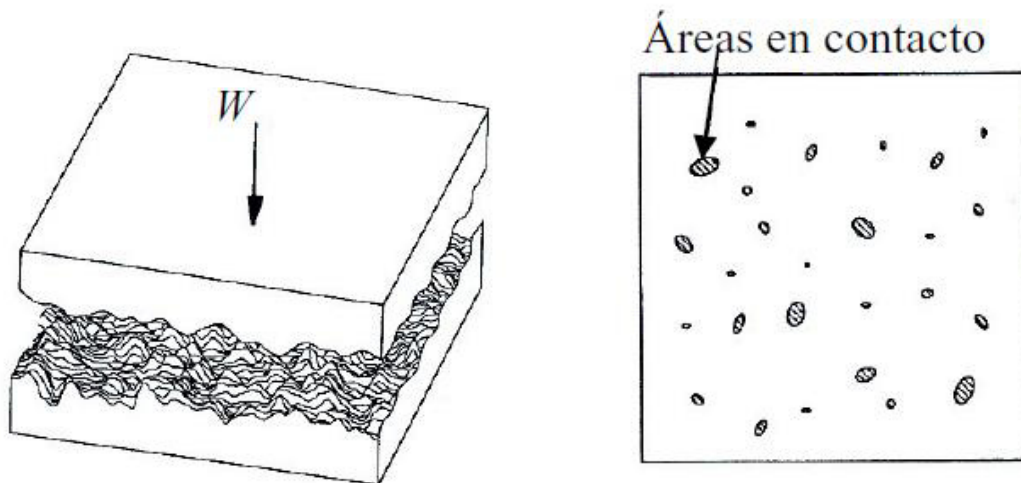


Figura 16. Esquema de (a) dos superficies rugosas en contacto y (b) áreas de contacto correspondientes [40].

Inicialmente el contacto entre dos superficies ocurrirá en pocos puntos que soportan la carga normal  $W$ , cuando la carga normal es aumentada, el número de asperezas en contacto aumenta y el área de los contactos crece también para soportar la carga aumentada. En la región de los puntos de contacto ocurre deformación, estableciendo tensiones que son opuestas a la carga aplicada. El modo de la deformación superficial puede ser elástico, plástico, o bien viscoelástico. Las

tensiones locales en los puntos de contacto son mucho más altas que las tensiones nominales calculadas según el área nominal de contacto. Aunque las tensiones nominales pueden estar en el rango elástico, las tensiones locales pueden exceder el límite elástico y el contacto cederá plásticamente.

Las propiedades tribológicas que se estudian en este trabajo son fricción y desgaste, ambas referidos al deslizamiento en seco, sin lubricación, que en la práctica solamente es realizable cuando los pares en deslizamiento están formados por cuerpos sólidos.

### 2.5.1 Fricción

La fricción se define como la resistencia al movimiento que es experimentada durante el deslizamiento, cuando un cuerpo se mueve tangencialmente sobre otro con el cual está en contacto. La fuerza tangencial resistiva, la cual actúa en una dirección directamente opuesta a la dirección del movimiento, es llamada fuerza de fricción  $F$ , Figura 17.

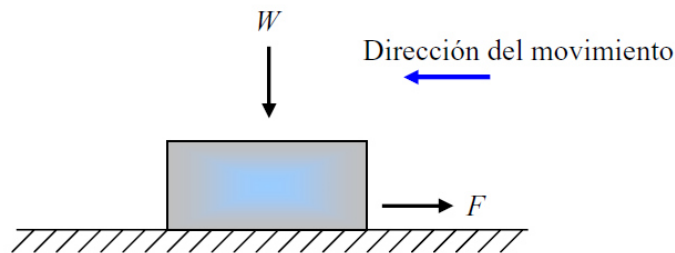


Figura 17. Diagrama de cuerpo libre que ilustra el deslizamiento de un cuerpo libre sobre una superficie

Si dos cuerpos se colocan en contacto, el valor de la fuerza tangencial que es requerido para iniciar el movimiento es la fuerza de fricción estática  $F_s$ . La fuerza tangencial requerida para mantener el movimiento relativo es conocida como la fuerza de fricción cinética o dinámica,  $F_k$ . La fuerza de fricción estática es mayor o



igual a la fuerza de fricción cinética. La fricción no es una propiedad del material, es una respuesta del sistema.

**2.5.1.1 Leyes de la fricción:** Existen dos leyes básicas de fricción que se cumplen en un amplio rango de aplicaciones. Estas leyes son conocidas como leyes de Amontons, después de que el físico francés Guillaume Amontons las redescubrió en 1699; Leonardo da Vinci, sin embargo, fue el primero en introducir el concepto de coeficiente de fricción como la relación entre la fuerza de fricción y la carga normal, pero sus cuadernos permanecieron sin publicar 200 años [4140]. La descripción de estas leyes inicia con:

$$F = \mu \cdot W \quad (\text{Ecuación 2.1})$$

Donde  $F$  es la fuerza de fricción,  $W$  es la carga normal sobre el contacto y  $\mu$  es una constante conocida como el coeficiente de fricción estático ( $\mu_s$ ) o coeficiente de fricción cinético ( $\mu_k$ ) que es independiente de la carga normal. En el caso de la fuerza de fricción estática es posible expresar esta ley en términos de ángulo de reposo límite  $\theta$  definido por:

$$\mu_s = \tan \theta \quad (\text{Ecuación 2.2})$$

En esta ecuación,  $\theta$  es el ángulo tal que un cuerpo de algún peso, colocado sobre un plano inclinado a un ángulo menor que  $\theta$  desde la horizontal permanecerá estacionario mientras que si se aumenta la inclinación del ángulo a  $\theta$ , el cuerpo empezará a deslizarse hacia abajo, como lo muestra la Figura 18. Estas consideraciones se cumplen igualmente para los casos de fricción sin y con lubricación. El coeficiente de fricción sin lubricación puede variar en un amplio rango, desde valores muy pequeños de 0.02 a valores tan grandes como 10 o incluso mayores en el caso de metales blandos y limpios deslizando contra ellos mismos en vacío.

La segunda ley plantea que la fuerza de fricción (o coeficiente de fricción) es independiente del área aparente de contacto entre los cuerpos en contacto, (pero no del área real de contacto) por este motivo un paralelepípedo de cualquier peso sufrirá la misma fuerza de fricción apoyado sobre cualquiera de sus caras. A estas dos leyes se añade una tercera ley, que es con frecuencia atribuida a Coulomb (1785) [41]. Esta ley estipula que la fuerza de fricción cinética (o coeficiente de fricción) es independiente de la velocidad de deslizamiento una vez el movimiento empieza.

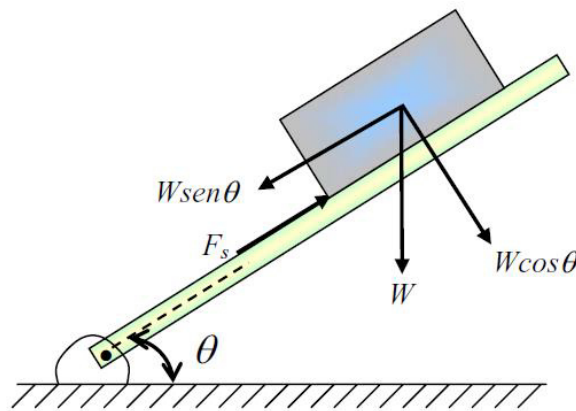


Figura 18. Diagrama de equilibrio para un cuerpo sobre un plano inclinado con fricción estática

La deformación totalmente elástica y la carencia de contribuciones debidas al desgaste son las responsables de la baja fricción a cargas por debajo de la carga crítica. Es importante enfatizar que  $\mu$  en general es una constante independiente de la velocidad de deslizamiento, pero su valor depende ciertamente de las condiciones de operación (temperatura, humedad, presión ambiental). Si dos superficies sólidas están limpias y sin capas de óxidos pueden presentar una alta fricción en contacto, mientras que si estas superficies se encuentran contaminadas el valor de la fricción en general es menor. Algunos pares de materiales pueden mostrar una cierta dependencia de los coeficientes de fricción estático y cinético con la carga normal, la velocidad de deslizamiento y el área aparente.

**2.5.1.2 Mecanismos de fricción en deslizamiento:** Respecto a los mecanismos básicos de fricción en deslizamiento, el antiguo modelo de Coulomb que pretendía explicar la fricción por la interacción puramente cinética del movimiento microscópico entre las superficies fue abandonado, desde que se conoce la fricción como un proceso que incluye mecanismos de disipación de energía. Bowden y Tabor [42] propusieron que para materiales dúctiles en deslizamiento, en los puntos de contacto individual (puntas de las asperezas) se generan altas presiones que causan soldadura local y las soldaduras formadas son cortadas subsecuentemente por deslizamiento relativo de las superficies, Figura 19, a esto se le conoce como el mecanismo de adhesión. La rotura ocurre en las regiones más débiles en cualquier parte de la interfase o en uno de los cuerpos unidos. Después de romper los contactos existentes, se forman nuevos contactos. Debido a que la adhesión ocurre a partir de fuerzas moleculares entre las superficies, las fuerzas adhesivas son de la misma naturaleza e intensidad que las fuerzas que existen entre las moléculas del material en volumen.

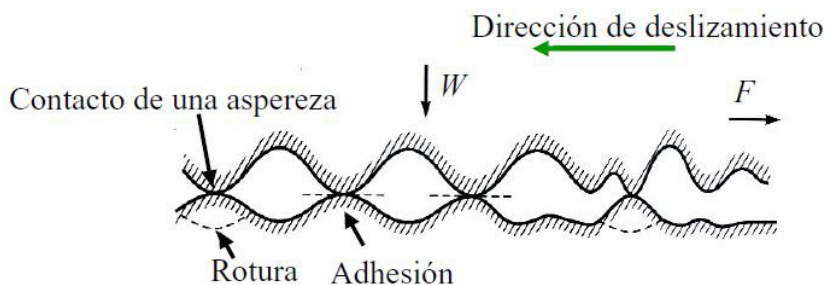


Figura 19. Esquema del mecanismo de fricción por adhesión durante el deslizamiento de dos superficies rugosas en contacto

Durante el deslizamiento de una superficie respecto a otra, pueden ocurrir interacciones que generan puntos de adhesión entre los dos cuerpos, cuando ocurre un proceso de corte entre estos puntos de adhesión se pueden generar fragmentos de los materiales en contacto, los cuales contribuyen a aumentar la fricción entre

las superficies. Cuando la fricción está dominada por la presencia de fragmentos sueltos entre las dos superficies, a este mecanismo se le conoce como fricción por impurezas abrasivas, Figura 20. Bajo este mecanismo, la fuerza de fricción depende de la resistencia al corte de los materiales. En el caso de fricción entre materiales con elevado desgaste, los fragmentos desprendidos pueden intervenir en el deslizamiento actuando como abrasivos, en este caso las superficies se destruyen rápidamente y los coeficientes de fricción son muy elevados e inestables.

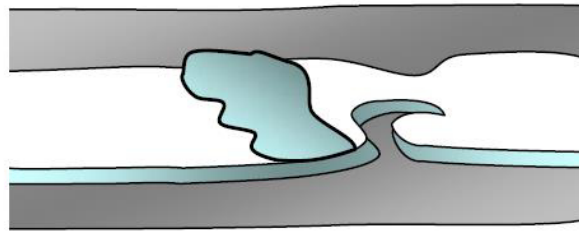


Figura 20. Esquema de la fricción causada por impurezas abrasivas.

El mecanismo de fricción en deslizamiento por deformación se basa en la interacción micro o macroscópica que puede ocurrir durante el deslizamiento de una superficie respecto a otra, donde las asperezas del material más duro aran surcos en la superficie del más blando causando deformación plástica, esta interacción también puede resultar en fractura, rotura o fragmentación, Figura 21. El arado no sólo aumenta la fuerza de fricción, sino que también crea partículas de desgaste, las cuales aumentan la fricción y el desgaste.

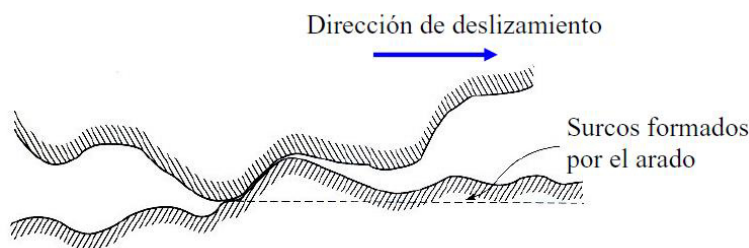


Figura 21. Esquema del mecanismo de fricción en deslizamiento por deformación

Si las asperezas de una superficie más dura que otra pueden ejercer una acción de arado sobre la superficie blanda vía deformación plástica, se requiere energía para esta deformación. Esta teoría es ampliamente aceptada para la fricción de metales y cerámicos. En la fricción de metales y cerámicos, si se asume que hay una influencia despreciable entre los procesos de deformación y de adhesión durante el deslizamiento, éstos se pueden sumar y la fuerza de fricción total  $F_i$  es igual a la suma de las fuerzas necesarias para cortar juntas adheridas  $F_a$ , y las necesarias para suministrar la energía de deformación  $F_d$ . Por tanto, se puede escribir,

$$F_i = F_a + F_d \quad (\text{Ecuación 2.3})$$

En ambas teorías de adhesión y deformación, hay deformación local y la magnitud de la fricción es influenciada por las propiedades físicas y químicas de las superficies que interactúan. Para materiales frágiles, se debe considerar los contactos de fractura, adhesivos, la deformación frágil y la resistencia a la fractura del material.

La fuerza de fricción por adhesión  $F_a$  será igual al área real de contacto  $A_r$  (área de contacto de las asperezas adheridas) multiplicada por la tenacidad de cizalla del material más débil  $\tau_a$ .

$$F_a = A_r \cdot \tau_a \quad (\text{Ecuación 2.4})$$

El coeficiente de fricción por adhesión para un contacto sin lubricación será:

$$\mu_a = \frac{F_a}{W} = \frac{A_r \cdot \tau_a}{W} = \frac{\tau_a}{P_r} \quad (\text{Ecuación 2.5})$$

Donde  $P_r$  es la presión real media (presión que soportan las asperezas aplastadas). Teniendo en cuenta que el material es dúctil esta presión coincide numéricamente con la dureza  $H$  del material más blando del par, la ecuación 2.5 se transforma en

$$\mu_a = \frac{\tau_a}{H} \quad (\text{Ecuación 2.6})$$

El  $\tau_a$  es propiamente la tenacidad de cizalla de las asperezas adheridas, pero seguramente no difiere mucho de la tenacidad de cizalla del material en volumen. Para materiales dúctiles en particular para metales  $\mu_a$  es aproximadamente igual a 1/5 de su dureza

$$H \approx 5 \cdot \tau_a \quad (\text{Ecuación 2.7})$$

Como consecuencia se deduce que

$$\mu_a \approx \frac{1}{5} \quad (\text{Ecuación 2.8})$$

La fuerza asociada a las asperezas que se deforman  $F_d$  en vez de romper, será análoga a ésta  $F_a$ , solamente que cambiando el valor del coeficiente  $\tau_a$  por tanto:

$$\mu_a \geq \frac{1}{5} \quad (\text{Ecuación 2.9})$$

Estas consideraciones serían adecuadas para la fricción entre dos materiales dúctiles, pero en el caso de los recubrimientos duros, la mayoría de los pares en contacto se pueden considerar materiales frágiles. Para estos materiales la deformación de las asperezas probablemente no tiene lugar y la fractura de las asperezas tiene lugar ciertamente, pero obedeciendo a unas leyes distintas a las consideradas en la ecuación 2.4. Una ecuación que describiera correctamente la fuerza de fricción debida a la fractura de asperezas en contacto en pares de materiales frágiles tendría que tener en cuenta la tenacidad de fractura en el lugar de la tenacidad de cizalla. Esto conduce a unas previsiones para los coeficientes de fricción en este último caso en las que éste no es independiente de la rugosidad ni de la dureza de los materiales en contacto [4039].

### **2.5.2 Desgaste**

El desgaste es definido como el proceso de remoción de material de una superficie sólida, como un resultado del movimiento relativo de esta superficie respecto a otra en contacto. En el proceso continuado de desgaste, el material puede ser removido de la superficie y expulsado o puede resultar transferido a la otra superficie o también puede romperse y quedar atrapado dentro del contacto como una partícula libre de desgaste. En el caso de la transferencia de material desde una superficie a otra, la pérdida de masa o volumen neto de la interfase sería cero, aunque una de las superficies sería desgastada. En un proceso de contacto tribológico la fuerza de fricción también está asociada a la evolución del desgaste, sin embargo, su relación no es bien entendida.

Algunas veces se asume que interfases de alta fricción exhiben altas tasas de desgaste. Esto no es necesariamente verdad, por ejemplo, las interfases entre metales pulidos y polímeros exhiben baja fricción y simultáneamente alto desgaste, mientras que las interfaces entre materiales cerámicos exhiben moderada fricción, pero muy bajo desgaste. Sin embargo, esto no es una regla general y hay contradicciones. El desgaste puede ser bueno o malo. Ejemplos de desgaste deseado pueden ser escribiendo con un lápiz, puliendo piezas con abrasivos mediante un desgaste controlado. El desgaste es indeseado en casi todas las aplicaciones de maquinaria donde es importante mantener indefinidamente la forma de las piezas y su integridad superficial como ocurre en los ejes, cojinetes, retenes o engranajes.

El desgaste ocurre por mediación de fenómenos mecánicos y de fenómenos químicos. El desgaste por todos los mecanismos, excepto por fatiga mecánica ocurre mediante remoción gradual de material en numerosas porciones diminutas que pueden variar enormemente en su tamaño desde nivel atómico hasta micras. En varios casos, el desgaste puede ser iniciado por un mecanismo y puede avanzar por otros mecanismos distintos. En el proceso de desgaste se distinguen

mecanismos principales que sólo tienen en común la remoción de material desde el roce de superficies. Los mecanismos más comunes son: adhesivo y abrasivo [40].

**Desgaste adhesivo:** En los puntos de contacto reales entre dos superficies en deslizamiento, puede ocurrir la adhesión instantáneamente entre las asperezas de cada superficie y con el movimiento, los contactos adheridos son cortados por el deslizamiento generando fragmentos. De forma similar como se describió el mecanismo de fricción por adhesión. Los fragmentos resultantes pueden quedar adheridos y transferidos a la otra superficie o bien desprenderse y ser partículas de desgaste libres. El desgaste por adhesión también puede ocurrir átomo a átomo, resultando una huella de desgaste muy suave.

El volumen en un desgaste adhesivo  $Vol$  es generalmente proporcional a la carga aplicada  $W$  y a la distancia de deslizamiento  $x$  y usualmente es inversamente proporcional a la dureza  $H$  de la superficie que es desgastada, por tanto, el volumen desgastado está dado por

$$Vol = \frac{k \cdot W \cdot x}{H} \quad (Ecuación 2.10)$$

Donde  $k$  es un coeficiente de desgaste adimensional que depende de los materiales en contacto y su limpieza. Esta relación fue observada primero por Holm (1946) y Archard (1953) [41].

El análisis de Archard para justificar la expresión 2.10 sugiere dos reglas sencillas de desgaste: que el volumen desgastado es independiente del área aparente  $A_a$  y que es directamente proporcional a la carga aplicada. Estas reglas son análogas a las leyes de Amontons de fricción. Además, el desgaste se mantiene constante al aumentar la distancia de deslizamiento o el tiempo y es independiente de la velocidad de deslizamiento.



En los casos prácticos los contactos adhesivos cumplen la ecuación 2.10 de desgaste adhesivo con una  $k$  constante para un par de deslizamiento dado, entonces el volumen de material desgastado es inversamente proporcional a  $H$ , esta situación se da bastante bien con los pares metal-metal. Por otro lado, también se observa y se puede justificar una dependencia del desgaste con el módulo elástico de los materiales y con su rugosidad en el sentido de que un mayor módulo elástico y una mayor rugosidad disminuyen el desgaste. Sin embargo, fuera de los contactos metal-metal, en el caso de materiales extremadamente duros y frágiles la resistencia a la fractura puede afectar mucho el desgaste y estas reglas no se cumplen. En muchas combinaciones de materiales, el desgaste para cargas muy elevadas deja de ser constante y puede aumentar linealmente con la carga (presión), o puede presentar abruptamente cualquier aumento o disminución para algunas cargas críticas. Esto puede ser explicado por la rotura o formación de capas de óxido o bien la introducción de nuevos mecanismos de desgaste inducidos por la presión. Según la ecuación 2.10 el desgaste es independiente de la velocidad de deslizamiento, sin embargo, en algunos casos se observa alguna dependencia para unas velocidades de deslizamiento críticas.

En varios de los recubrimientos duros estudiados en esta tesis se observó el mecanismo de desgaste adhesivo, el cual fue determinado a partir de las fotografías realizadas sobre las huellas en el microscopio óptico. Estas fotografías fueron realizadas después de haber retirado las partículas de desgaste que se formaron durante las pruebas y quedaron alrededor de la huella. La huella desgastada presentó una superficie continua y lisa sin manifestarse indicaciones de otro tipo de desgaste. Estos detalles se verán en el capítulo de propiedades tribológicas en varios ejemplos de los recubrimientos estudiados.

**Desgaste abrasivo:** Es el segundo mecanismo de desgaste. Este tipo de desgaste sucede cuando asperezas de una superficie dura o bien partículas libres duras deslizan sobre una superficie más blanda y producen daño en esta superficie por deformación plástica y fractura. Las dos situaciones del desgaste abrasivo son presentadas en la Figura 22. En el primer caso Figura 22a, la superficie más dura de las dos que rozan (abrasión de un cuerpo sobre otro) produce abrasión en la superficie más blanda y en el segundo caso Figura 22b, la parte dura es un tercer cuerpo, generalmente pequeñas partículas abrasivas atrapadas entre las dos superficies y lo suficientemente duras como para producir abrasión en una o ambas superficies del contacto (abrasión por tercer cuerpo). En algunos casos el mecanismo de desgaste puede ser adhesivo al inicio, con lo que se generan partículas de desgaste que quedan atrapadas en la interfase actuando como un tercer cuerpo de desgaste abrasivo

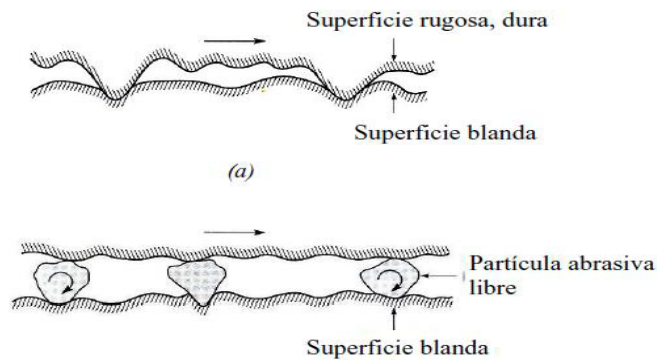


Figura 22. Ilustración de dos formas de desgaste abrasivo: (a) una superficie áspera y dura deslizando sobre una superficie más blanda y (b) partículas abrasivas libres (tercer cuerpo) atrapadas entre las superficies

La mayoría de superficies metálicas y algunas cerámicas muestran clara evidencia de flujo plástico causado por abrasión durante el deslizamiento, el aspecto de la huella de desgaste tal como aparece en las fotografías realizadas en el microscopio óptico presenta trazas y también residuos de las partículas duras que han causado la abrasión. En el caso de materiales frágiles con baja resistencia a la fractura, el desgaste ocurre por fractura en vez de flujo plástico, en estos casos, el surco desgastado presenta un significativo agrietamiento.

De forma similar a la ecuación deducida por Archard para el desgaste adhesivo, el desgaste abrasivo de contactos plásticos se puede cuantificar de acuerdo a la expresión

$$Vol = \frac{k_{abr} \cdot W \cdot s}{H} \quad (Ecuación 2.11)$$

Donde  $k_{abr}$  es un coeficiente de desgaste adimensional que puede incluir los efectos de distribución geométrica de las asperezas,  $W$  es la carga normal aplicada,  $s$  es la longitud de la traza de abrasión y  $H$  es la dureza del material más blando [41].

Aparte de los mecanismos de desgaste por adhesión y abrasión, se dan también otros tipos de desgaste en circunstancias específicas, que pueden esquematizarse en: desgaste por fatiga, desgaste por impacto, desgaste químico, desgaste por cavitación y desgaste por vibraciones.

**Desgaste por fatiga:** La fatiga en la superficie y subsuperficie se observa durante deslizamiento y apisonamiento repetido. Los repetidos ciclos de carga y descarga a los cuales los materiales son expuestos pueden inducir la formación de grietas superficiales y sub-superficiales, que eventualmente, después de un número crítico de ciclos resultarán en la rotura de la superficie con la formación de grandes fragmentos, dejando grandes hoyos en la superficie (Figura 23). Antes de este punto crítico el desgaste del material es despreciable, lo que no sucede con el desgaste causado por un mecanismo adhesivo o abrasivo, donde el desgaste causa un deterioro gradual del material desde el inicio del proceso. Por tanto, la cantidad de material removido debido a la fatiga no es un parámetro útil. Mucho más relevante es la vida útil en términos del número de revoluciones o ciclos de trabajo antes de que ocurra la falla por fatiga.

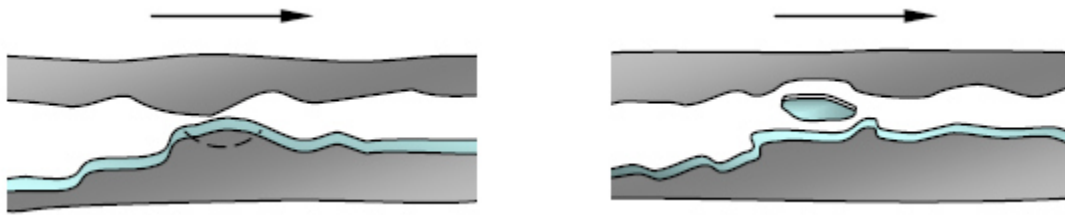


Figura 23. Ilustración del desgaste por fatiga entre dos superficies en deslizamiento

**Desgaste por impacto:** El desgaste por **impacto** comprende dos amplios tipos de fenómenos de desgaste: el **erosivo** (partículas al azar) y el **percusivo** (impactos repetidos en un punto). La erosión puede ocurrir por chorros y flujos de partículas sólidas pequeñas transportadas por un fluido, en general aire o agua, o también por gotas líquidas. La percusión ocurre por impactos repetidos de cuerpos sólidos de tamaño mayor. La Figura 24 muestra el mecanismo de erosión causado por el choque de partículas sólidas. Esto es una forma de abrasión, que generalmente se trata diferente porque la presión del contacto crece con la energía cinética del flujo de partículas en un chorro de aire o líquido cuando encuentra la superficie. La velocidad de las partículas, el ángulo de impacto y el tamaño medio de las partículas de abrasivo dan una medida de la energía cinética de las partículas que chocan.

Chorro de partículas abrasivas

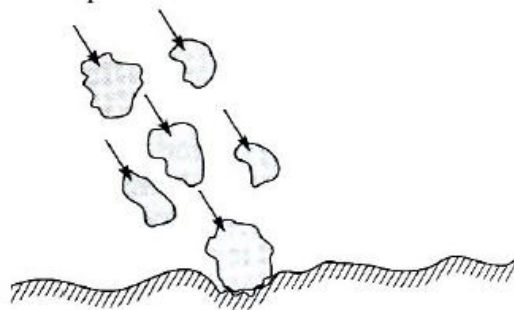


Figura 24. Esquema del desgaste por erosión.

Como en el caso del desgaste abrasivo, el desgaste erosivo ocurre por deformación plástica y fractura frágil, dependiendo del material que está siendo erosionado y de los parámetros de operación. Los materiales dúctiles experimentan desgaste por deformación plástica. En los materiales frágiles, en cambio, el material es removido por la formación e intersección de grietas que se difunden desde el punto de impacto de la partícula erosionada.

El desgaste por percusión se da por el impacto repetitivo de un cuerpo sólido, (martilleo). En la mayoría de las aplicaciones prácticas de maquinaria, el impacto está asociado con deslizamiento ejerciendo fuerzas con componentes normal y tangencial conocidas como impacto compuesto. El desgaste percusivo ocurre por mecanismos de desgaste híbridos los cuales combinan varios de los siguientes mecanismos: adhesivo, abrasivo, fatiga superficial, fractura y desgaste triboquímico

**Desgaste químico:** El desgaste **químico** o corrosivo ocurre cuando el deslizamiento entre dos superficies tiene lugar en un ambiente corrosivo, la Figura 25 ilustra este tipo de desgaste. En aire, el medio corrosivo más dominante es el oxígeno. Por tanto el desgaste químico en aire generalmente es llamado desgaste **oxidativo**. En la ausencia de deslizamiento los productos químicos de corrosión (es decir, óxidos) podrían formar una película que podría detener la corrosión, pero la acción por deslizamiento desgasta la película, así que el ataque químico puede continuar. De esta forma, el desgaste químico requiere ambas la reacción química (corrosión) y frotamiento.

En el desgaste triboquímico, la fricción modifica la cinética de las reacciones químicas de cuerpos en deslizamiento, y con el medio gaseoso o líquido, hasta tal punto que ciertas reacciones químicas que solamente ocurren a alta temperatura, pueden ocurrir a temperatura ambiente durante el deslizamiento.

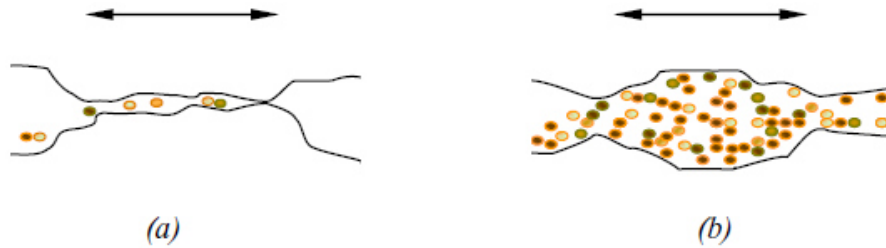


Figura 25. Ilustración del desgaste químico entre dos superficies en deslizamiento, inicio del desgaste y (b) desgaste avanzado de las superficies

**Desgaste por cavitación:** Es el fenómeno de **cavitación**, donde pequeñas cavidades de vacío (burbujas) se forman en un fluido sometido a grandes velocidades u ondas sónicas de gran energía. Este fenómeno erosiona el material debido a las grandes presiones transitorias durante el colapso de burbujas, la Figura 26 muestra un esquema de este mecanismo. Este desgaste es más suave que la erosión y parece ser controlado por la resistencia a la fatiga de los materiales [43].

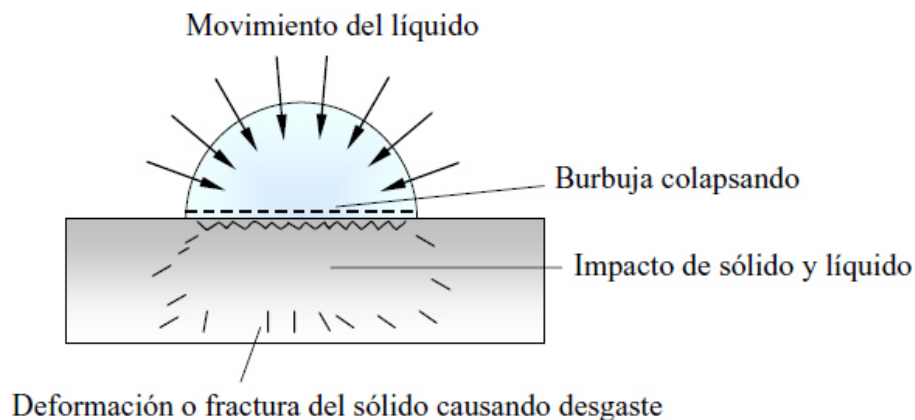


Figura 26. Esquema del mecanismo de desgaste por cavitación.

**Desgaste por vibraciones “fretting”:** Este tipo de desgaste ocurre cuando hay un movimiento oscilatorio de baja amplitud en dirección tangencial entre superficies en contacto que están nominalmente en reposo (amplitud de oscilación desde nanómetros hasta unos pocos micrómetros) [4140]. La ocurrencia de este tipo de desgaste es común en la mayoría de maquinaria que está sujeta a vibración durante su operación. Básicamente el desgaste por vibración es una forma de desgaste adhesivo o abrasivo, donde la carga normal causa adhesión entre asperezas y el movimiento oscilatorio causa su rotura.

El desgaste por vibración más común está combinado con corrosión, en este caso el modo de desgaste es conocido como corrosión por vibración. Por ejemplo, en el caso de partículas de acero, las superficies frescas que resultan del desgaste son oxidadas a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , en forma de partículas finas de color rojizo, las cuales son abrasivas. Debido al espacio cerrado entre las superficies y la pequeña amplitud del movimiento oscilatorio, las superficies nunca están fuera de contacto y por tanto hay poca oportunidad para que estos productos puedan escapar. Usualmente una vibración externa causa el movimiento oscilatorio, que a su vez genera desgaste abrasivo y oxidación, y así sucesivamente.

## 2.6 Técnicas de evaluación

### 2.6.1 Resistencia a la Polarización Lineal

La resistencia a la polarización, es una forma rápida para medir la velocidad de corrosión uniforme. La técnica de resistencia a la polarización lineal (RPL) usa los pequeños intervalos de potencial (con respecto al potencial de corrosión) aplicados a una muestra de metal. La polarización del metal inician en  $-30$  mV con respecto al  $E_{corr}$  y terminan en  $+30$  mV con respecto al  $E_{corr}$ , ASTM G59, por esta razón la prueba de polarización lineal es no destructiva.

En la gráfica de Potencial vs. Corriente se obtiene un comportamiento lineal por el pequeño rango de polarización que se le aplico al metal (electrodo) donde la pendiente es el cociente de un delta de potencial sobre un delta de la corriente, este valor es conocido como una resistencia, por su analogía con la ley de Ohm. El valor obtenido es conocido como resistencia a la polarización ( $R_p$ ).

$$Pendiente = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (Ecuación 2.11)$$

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (Ecuación 2.12)$$

La densidad de corriente está simbolizada por  $i$ , y la densidad de corriente de corrosión,  $i_{corr}$ , está relacionada con la resistencia a la polarización por medio de la expresión matemática descrita por Stern-Geary [44;**Error! No se encuentra el origen de la referencia.**]:

$$i_{corr} = \frac{b_a \cdot b_c}{2.303 \cdot R_p (b_a + b_c)} \quad (Ecuación 2.13)$$

Donde  $i_{corr}$  es la densidad de corriente de corrosión en A/cm<sup>2</sup>;  $R_p$  es la resistencia a la corrosión en ohms·cm<sup>2</sup>;  $b_a$  y  $b_c$  son las pendientes de Tafel en V/década o mV/década de densidad de corriente

La Figura 27 es una gráfica de polarización ( $E - E_{corr}$ ) contra la densidad de corriente  $i$ , de la cual la resistencia a la polarización  $R_p$  tiene que ser determinada como la pendiente de la curva en el potencial de corrosión  $E_{corr}$  [45].



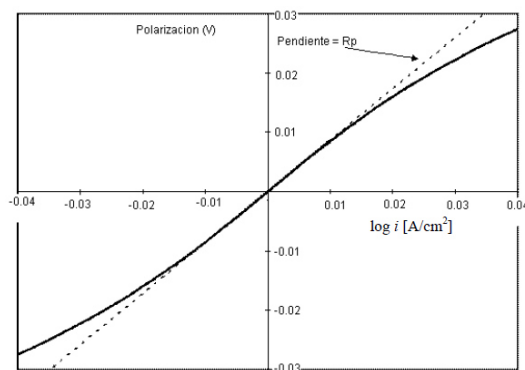


Figura 27. Gráfica de polarización lineal

### Extrapolación de Tafel

La técnica de extrapolación de Tafel, proporciona otra forma de determinar la velocidad de corrosión de una muestra metálica, de igual forma se puede expresar en unidades de velocidad de penetración o en unidades de velocidad de pérdida de masa. Con las curvas de polarización, se puede determinar qué tipo de cinética controla la velocidad de la reacción electroquímica (control por activación o control por difusión). La técnica de extrapolación de Tafel se aplica una polarización en un intervalo de  $-250$  mV a  $+250$  mV alrededor del  $E_{corr}$

La Figura 28 muestra las características principales que componen una curva de polarización donde se emplea la técnica de extrapolación de Tafel. La dirección positiva del potencial del electrodo de trabajo, indica una condición de oxidación progresiva en dicho electrodo (curva de polarización anódica). La dirección positiva es también llamada dirección noble, porque los potenciales de corrosión de los metales más nobles, tal como el oro, son más positivos que los metales base no pasivos. La dirección negativa del potencial del electrodo de trabajo, a menudo llamada la dirección activa, está asociada con la reducción (curva de polarización catódica) y consecuentemente con los potenciales de corrosión de metales activos, tales como el magnesio.

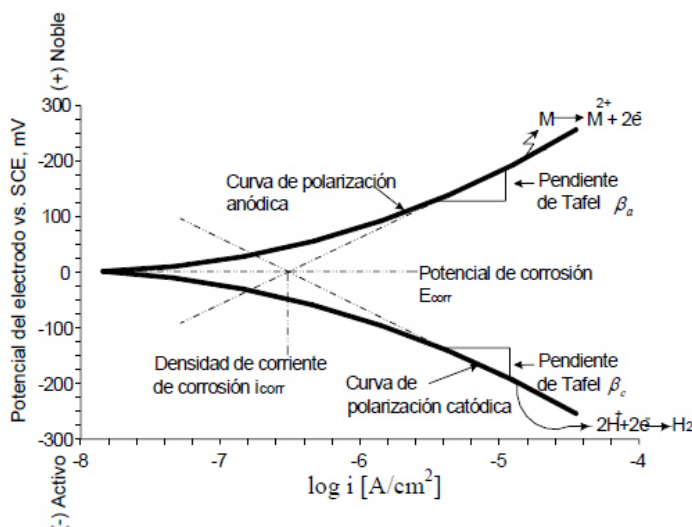


Figura 28. Gráfica de Tafel.

La densidad de corriente de corrosión es leída directamente en la curva de polarización después de hacer la interceptación de las zonas lineales de las ramas catódicas y anódicas del material en estudio (figura 28).

### 2.6.2 Curvas de Polarización potenciodinámicas

La cantidad de información obtenida de las medidas de corrosión electroquímica, se incrementa, cuando el intervalo de potencial de polarización es más amplio. La técnica de polarización potenciodinámica, proporciona información acerca de la cinética de la corrosión y de la tendencia del electrodo de trabajo a pasivarse. Con esta técnica electroquímica, se obtiene información que no puede ser obtenida por la técnica de polarización lineal o por la técnica de extrapolación de Tafel. Además, esta técnica permite el estudio de la corrosión uniforme y de la corrosión localizada.

El rango de polarización del potencial de esta técnica es amplio  $\pm 1600$  mV a partir del  $E_{\text{corr}}$ , a una velocidad de barrido de 60mV/min (ASTM G5) [46].

**Comportamiento activo:** Es comúnmente observado cuando un metal produce cantidades visibles de corrosión después de una breve exposición en un electrolito. La corrosión visible, es típicamente una capa de óxido o hidróxido porosa, que se

adhiera débilmente al metal y no proporciona buena protección contra la corrosión. La corrosión uniforme y la corrosión por picadura, generalmente ocurren juntas cuando un metal muestra un comportamiento activo.

**Comportamiento pasivo:** Ocurre cuando una delgada película protectora (pasiva) se forma sobre la superficie del metal. Cuando una película pasiva se forma sobre la superficie del metal, la corrosión no ocurre o la velocidad de corrosión es tan baja que no reduce significativamente la vida útil del metal. La estructura exacta de una película pasiva es desconocida al igual que el mecanismo de reacción para la formación de dicha película

La Figura 29 muestra un ejemplo de una curva de polarización potenciodinámica, comparando esta figura con la gráfica de Tafel de la Figura 28, se puede observar que hay varios parámetros que ayudan a interpretar el mecanismo de corrosión, así como su cinética [46].

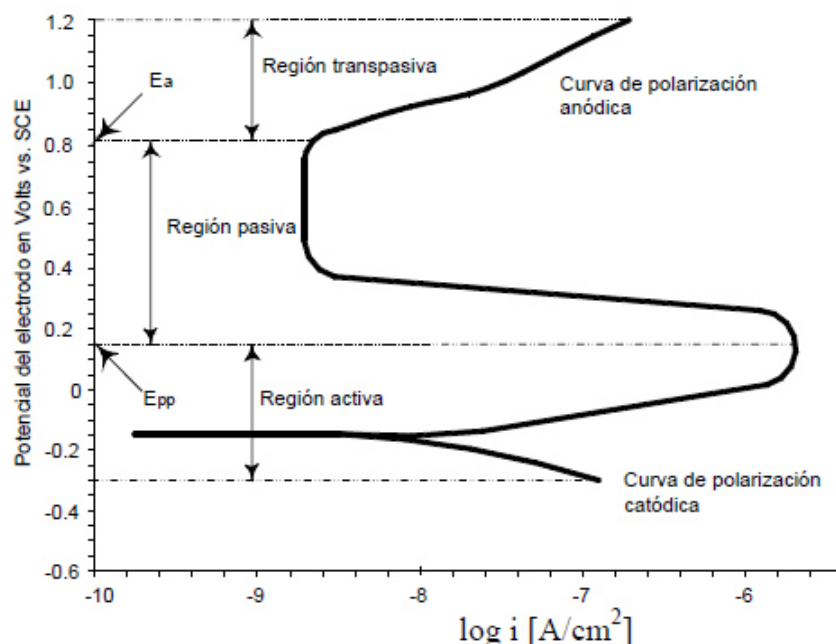


Figura 29. Curva de polarización potenciodinámica para un material que muestra un comportamiento pasivo

- El potencial de pasivación primario,  $E_{pp}$ , es el potencial en el cual la densidad de corriente comienza a disminuir o llega a ser constante sobre un rango finito de potencial, dicha corriente es llamada densidad de corriente de pasivación primaria,  $i_{pp}$ .
- El potencial de agotamiento,  $E_a$ , es el potencial donde la corriente se incrementa con el incremento de potencial.
- La región pasiva es la porción de la curva entre  $E_{pp}$  y  $E_a$
- La porción de la curva de polarización potenciodinámicas, donde los potenciales son menores que el  $E_{pp}$  (más negativos) es llamada región activa de la curva.
- La porción de la curva donde los potenciales son mayores que el  $E_a$  es llamada región transpasiva de la curva.

Cantidades como  $E_{pp}$ ,  $E_a$  y el ancho de la región pasiva, pueden ser usadas para caracterizar el comportamiento de la corrosión y evaluar cómo una película pasiva protege un metal de la corrosión. La corrosión uniforme y algunas veces la corrosión por picadura ocurren en la región activa; muy poca corrosión o ningún tipo de corrosión, ocurre en la región pasiva y la corrosión por picadura puede ocurrir en la región transpasiva. El comportamiento de la corrosión para una curva dada está determinada por: la forma de la curva, la presencia o ausencia del  $E_{pp}$  y del  $E_a$  y la presencia o ausencia de una región pasiva.

### **Componentes de la celda electroquímica y su instrumentación eléctrica**

La celda electroquímica mostrada en la Figura 30, consiste en un matraz de vidrio (boro-silicato), en el cual se introducen el electrodo de trabajo (donde se coloca la muestra), un electrodo auxiliar, un electrodo de referencia con punta de capilar de

Luggin, el electrolito o solución de prueba. La celda electroquímica utilizada está construida de materiales que no se corroen, deterioran o que pudiesen contaminar al electrolito [45; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.**]. La instrumentación eléctrica está diseñada para que sólo una corriente extremadamente pequeña pueda pasar entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo; la corriente necesaria para polarizar el electrodo de trabajo es proporcionada desde el electrodo auxiliar.

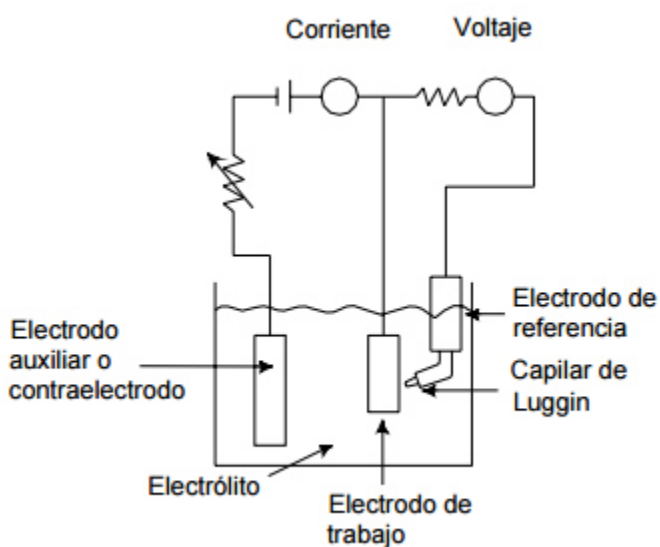


Figura 30. Componentes de una celda electroquímica

### 2.6.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica

En la evaluación de los fenómenos de corrosión y resistencia de los recubrimientos la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica EIE, es una técnica electroquímica muy utilizada, de la cual se hace mucho énfasis en el cálculo de los elementos pasivos resultantes de la aproximación a circuitos equivalentes, especialmente el circuito de Randles [47-49], mostrado en la Figura 31

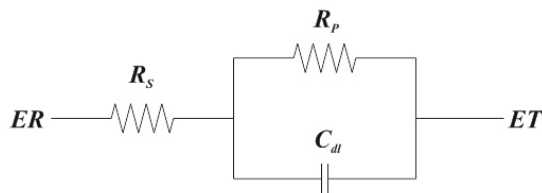


Figura 31. Circuito equivalente de Randles [47;**Error! No se encuentra el origen de la referencia.**]

La técnica EIE a diferencia de las curvas potenciodinámicas se fundamenta en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (Muestra en corrosión). Esta técnica es menos usada, sin embargo, también muestra resultados consistentes y veraces. La técnica consiste en aplicar una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias.

Como se mencionó anteriormente en el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIE, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C) e inductancias (L), denominados “circuitos eléctricos equivalentes”. Sin embargo en circuito equivalente de una prueba de EIE puede llegar a tener diferentes configuraciones según el tipo de recubrimiento y la cantidad de capas [5048].

### **Análisis y presentación de datos**

La teoría y análisis matemático de la técnica de impedancia electroquímica se fundamenta en el análisis vectorial y el movimiento armónico simple ( $I(t) = A \sin(\omega t + \varphi)$  2.14) y elementos pasivos de un circuito eléctrico [49].

$$I(t) = A \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{Ecuación 2.14})$$

Para la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica se reportan comúnmente de dos formas:

- Módulo de la impedancia ( $|Z|$ ) y ángulo de fase ( $\phi$ ).
- Componente real de la impedancia total ( $Z'$ ) y componente imaginaria de la impedancia total ( $Z''$ ).

Ambas presentaciones describen los parámetros de impedancia y forman dos gráficos comúnmente conocidos como diagrama de Bode y diagrama de Nyquist respectivamente. El módulo de la impedancia  $|Z|$ , el ángulo de fase ( $\phi$ ) y los componentes real e imaginario de la impedancia total, se relacionan entre sí de acuerdo a las siguientes Ecuaciones:

$$|Z|^2 = Z'^2 + Z''^2 \quad \tan\phi = \frac{Z''}{Z'} \quad Z' = |Z|\cos\phi \quad Z'' = |Z|\sin\phi \quad (\text{Ecuación 2.15})$$

### Diagrama de Nyquist

Este tipo de gráfico, también conocido como gráfico en plano complejo, debido a la impedancia del eje real ( $Z'$ ) y la impedancia del eje imaginario ( $Z''$ ) se muestra en la Figura 32

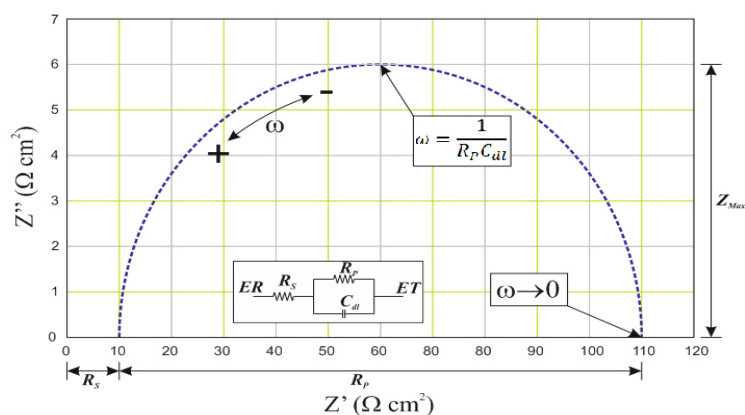


Figura 32. Diagrama de Nyquist impedancia electroquímica [47].

### Diagrama de Bode

En el diagrama de Bode para la técnica EIE se pueden representar en diferentes parámetros de la impedancia contra frecuencia.

- Logaritmo base 10 del módulo de la impedancia ( $|Z|$ ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia ( $f$ ). Figura 33

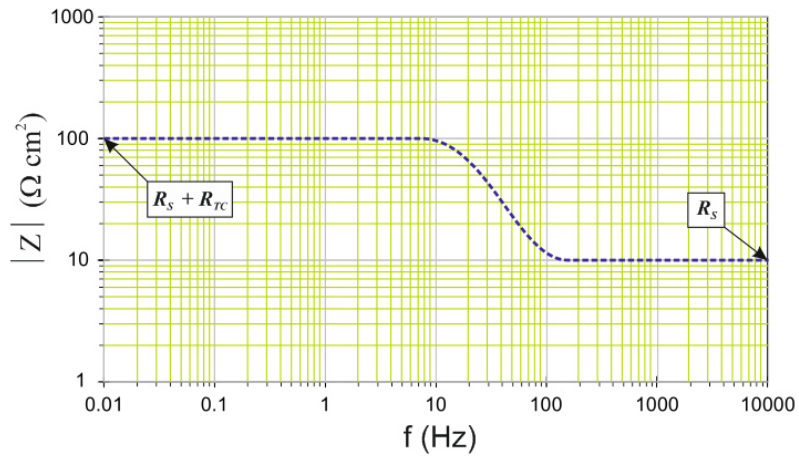


Figura 33. Diagrama de Bode de  $|Z|$  vs  $f$  [47].

- Ángulo de fase ( $\phi$ ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia ( $f$ ). Figura 34

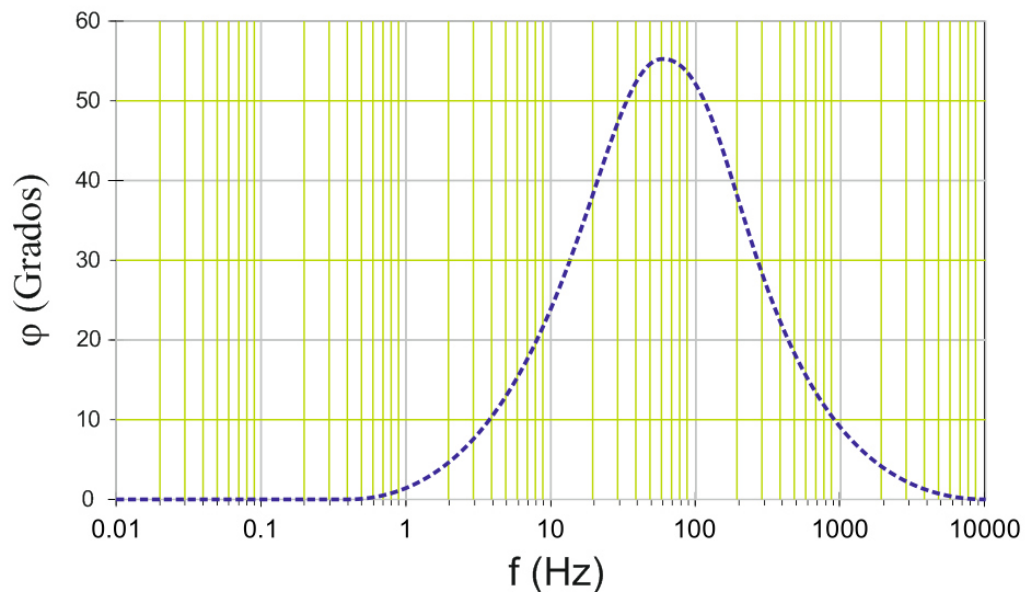


Figura 34. Diagrama de Bode de ángulo de fase ( $\phi$ ) vs  $f$  [47].



A diferencia de los diagramas de Nyquist, las representaciones de Bode contienen toda la información de un ensayo de EIE, ya que las frecuencias se identifican claramente [51-52]

#### **2.6.4 Microscopia electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS).**

La MEB se usa para caracterizar morfológicamente la superficie de los materiales mediante imágenes reales a escala micrométrica e incluso en algunos casos a nivel nanométrico. Otra función avanzada asociada a la MEB es la Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDS), que permite generar análisis elementales a las superficies de los materiales en forma local (en un punto) o también a todo campo. Dada esta última prestación, es posible además generar mapeos químicos sobre la superficie de los materiales para hacer análisis más exhaustivos composición química [53-54;**Error! No se encuentra el origen de la referencia.**].

Un microscopio electrónico moderno de barrido para su funcionamiento, debe poseer un sistema de vacío el cual es controlado automáticamente. El principio de operación del MEB mostrado en la Figura 35 consiste en:

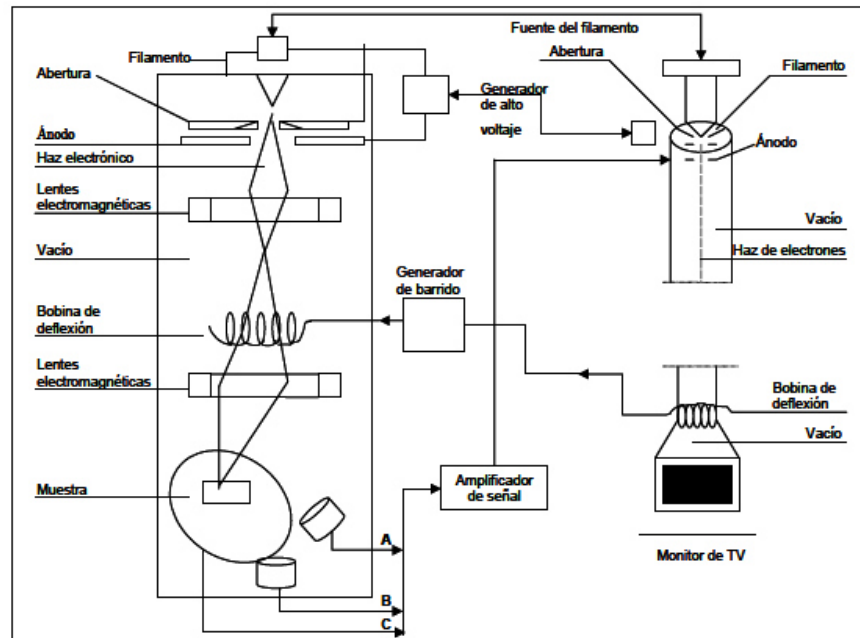


Figura 35. Diagrama microscopio electrónico de barrido

- Producir un haz de electrones relativamente intenso usando un filamento incandescente
- Dirigir el haz hacia la columna de entrada a través de una placa cargada positivamente conocida como Wehnelt (ánodo)
- Enfocar el haz a un punto sobre la superficie de la muestra por medio de lentes electromagnéticas (bobinas) a un diámetro de 5-50  $\mu\text{m}$  (justo al cruzar la lente electromagnética inferior), con lo anterior, se tiene que en el punto de cruce el haz electrónico tiene un diámetro de 2-20 nm
- Poder mover la muestra para tener sobre ella el círculo del haz (2-20nm de diámetro) especificado por el fabricante
- Tener un sistema de barrido constituido por un generador de barrido y una bobina de deflexión, ésta, se encuentra alojada cerca de la lente objetivo (la lente electromagnética inferior), la cual mueve al haz un número determinado de líneas a una frecuencia de barrido muy alta a lo largo de la superficie a analizar, repitiéndose el proceso indefinidamente [55].

- Uno o varios sistemas de detección (A, B y C en la Figura 35) permiten detectar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra y transformarlo en una señal eléctrica.

La MEB mediante un rastreo programado, escanea o analiza la superficie de una muestra con un haz de electrones de alta energía, dando como consecuencia diversos tipos de señales. La primera de ellas, se refiere a electrones arrancados de la superficie o electrones secundarios de la propia muestra por la acción de un haz incidente, entregando así una señal que proporciona la imagen real de la superficie. La segunda señal, se refiere a los Rayos-X generados en el proceso los cuales capturan la señal producida cuando un electrón es arrancado de una capa electrónica interna por efecto de la interacción con el haz incidente de electrones. Esta radiación constituye el fundamento de la microsonda de electrones, obteniéndose así un espectro de elementos, es decir, un análisis químico elemental de la muestra (EDS). Se considera un electrón secundario aquél que emerge de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV, y un electrón retrodispersado (tercera señal) el que lo hace con una energía mayor. Estos electrones retrodispersados proceden en su mayoría del haz incidente que rebota en el material después de diferentes interacciones con energía superior a 50 eV [5554].

La imagen de los electrones secundarios es una fotografía de la superficie de la muestra en tres dimensiones. Este tipo de imágenes permite estudiar la morfología y el tamaño de los granos o partículas. Además, permite observar el relieve superficial en los recubrimientos o en poros de cualquier tipo de material, asimismo pueden hacerse estudios de segregaciones y/o defectos planares o línea, tales como bordes de grano y dislocaciones respectivamente. Esto incluye, la identificación de materiales a través de su forma y tamaño. Así como también, el estudio de corrosión, degradación por fatiga o cualquier otro deterioro que suponga una pérdida de material o desarrollo de microgrietas, por mencionar algunas de las aplicaciones [5655].

### **2.6.5 Caracterización de la fricción en deslizamiento sin lubricación.**

Para la caracterización de la fricción se utilizan diferentes técnicas todas ellas basadas en producir el deslizamiento a lo largo de una pista, aplicar una carga normal, y medir la fuerza tangencial de fricción. Para los ensayos de fricción sin lubricación los equipos más utilizados son los basados en punta sobre disco giratorio “pin-on-disk” y bola sobre disco giratorio “ball-on-disk”. En estos equipos la muestra es plana y está sujeta en un porta muestras que gira a velocidad constante, el contracuerpo puede ser una bola fija que se apoya sobre la muestra y describe un círculo de diámetro fijo, el ensayo tiene lugar pues sobre una pista de deslizamiento de forma circular. El contra cuerpo pasa muchas veces por el mismo sitio. A lo largo del ensayo, la carga normal y la velocidad se mantienen constantes, mientras que la fuerza tangencial de fricción se mide constantemente con un sensor y se registra a lo largo del tiempo y de las múltiples vueltas [4039].

Dado que los ensayos sin lubricación se efectúan en general sobre pares de fricción disímiles, el material de la bola se escoge entre los disponibles, por ejemplo, acero u otros metales, cerámicas ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y cermets (WC-Co). El material de la muestra plana admite más variedad tanto si es una muestra maciza como si es un recubrimiento sobre la muestra.

Los equipos de ensayo de bola sobre disco acostumbran a trabajar con humedad controlada y en algunos casos con temperatura de la muestra variable. Estos equipos también pueden admitir ensayos de fricción con lubricación sumergiendo la muestra y la bola dentro del líquido lubricante. El registro de la fuerza de fricción se efectúa y se representa el coeficiente de fricción a lo largo del tiempo como el cociente de la fuerza de fricción dividido por la carga normal. Estos registros muestran la evolución del coeficiente de fricción a lo largo de todo el ensayo.

Durante el deslizamiento sin lubricación ocurren transiciones en los mecanismos de fricción y ocurren cambios en las condiciones de acoplamiento de las superficies.

La Figura 36 muestra una curva típica obtenida en un ensayo de fricción. Durante un primer período llamado tiempo de ajuste inicial (I) “initial setting time”, el coeficiente de fricción acostumbra a variar ampliamente bien creciendo o bien disminuyendo. En este período pueden ocurrir distintos fenómenos: que las asperezas sean deformadas o bien desgastadas por lo que las superficies se pueden acoplar mejor, que las películas superficiales iniciales se desgasten (óxidos, contaminantes, etc.) o que se formen nuevas películas estables. Después del tiempo de ajuste inicial la fuerza de fricción generalmente se estabiliza (II). El valor medio de la fricción medida durante el período estable (II) se considera como el coeficiente de fricción del par ensayado. Dado que se trata de un ensayo de fricción de múltiples pasadas, el estado de la pista de deslizamiento en la muestra puede degenerar y después de un largo período estable puede ocurrir un aumento abrupto de la fricción, en general catastrófico (III). Después de este cambio abrupto el coeficiente de fricción se puede volver a estabilizar (IV), presentando fluctuaciones debido a las partículas de desgaste presentes en el par tribológico. El tiempo de ajuste inicial es crítico para una vida larga del par de fricción, un período de ajuste inicial incorrecto puede resultar en serios daños y falla prematura.

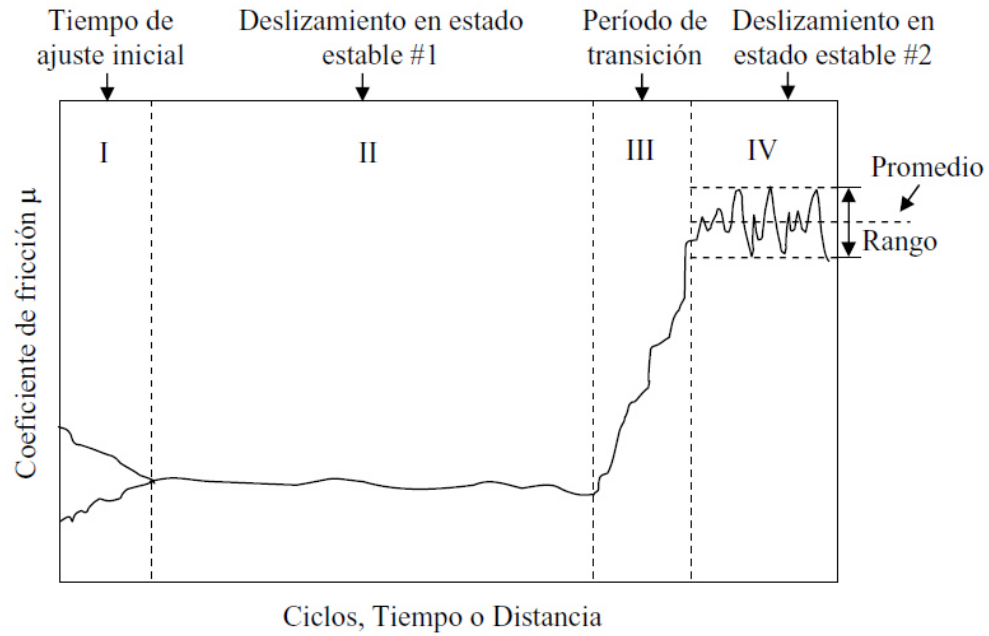


Figura 36. Curva típica del coeficiente de fricción  $\mu$  en función de los ciclos, el tiempo o la distancias recorrida.

## CAPÍTULO 3

---

*A continuación, se describe la metodología experimental empleada en la realización de la presente investigación, detallando los materiales, equipos utilizados y los parámetros bajo los cuales se llevaron a cabo las diferentes pruebas realizadas.*

---

### 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Materiales

El material utilizado como sustrato fue un acero AISI 4340. La composición nominal del acero fue suministrada por el proveedor y se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3. Composición acero AISI 4340[57]

| Elemento | % Peso    |
|----------|-----------|
| C        | 0.38-0.43 |
| Mn       | 0.60-0.80 |
| Si       | 0.15-0.35 |
| Ni       | 1.65-2.00 |
| Cr       | 0.70-0.90 |
| Mo       | 0.20-0.30 |

Para este trabajo se utilizarán cuatro polvos como alimentación. Un polvo comercial de WC-12Co, una mezcla bimodal de polvo comercial y polvo nanoestructurado de WC-CO con igual composición química y dos polvos de la mezcla bimodal con adiciones de

2 y 5% de VC nanoestructurado. La nomenclatura de las cuatro mezclas se presenta en la Tabla 4

Tabla 4. Nomenclatura de las mezclas bimodales

| Mezcla       | Composición                         |
|--------------|-------------------------------------|
| Comercial(C) | WC-12Co                             |
| M1           | 75% WC-Co Micro + 25%<br>WC-Co Nano |
| M3           | M1 + 2% VC                          |
| M4           | M1 + 5% VC                          |

### 3.2 Fabricación de las mezclas bimodales

Las mezclas bimodales fueron fabricadas a partir de los polvos de alimentación en un mezclador de doble cono durante 30 min a 20 rpm antes de ser depositados termicamente por HVOF



Figura 37. Polvos de alimentación utilizados



### **3.3 Deposición de los recubrimientos**

Todas las muestras de polvo serán depositadas en sustratos de acero AISI 4340 empleando una pistola híbrida de HVOF Sulzer Metco DJH2700 (Figura 39), utilizando propano como gas combustible. Será empleado un robot Kuka KRC2 (Figura 40) con la finalidad de controlar la velocidad transversal de los recubrimientos. Antes de dicha deposición las muestras serán preparadas mediante un granallado para una mejor adhesión del recubrimiento (Figura 38).



Figura 38. Equipo granallado

Los parámetros utilizados para la deposición de los recubrimientos se muestran en la Tabla 5

Tabla 5. Parámetros para la deposición

| Parámetro                                   | Valor |
|---|-------|
| Velocidad transversal del manipulador [m/s] | 1.5   |
| Distancia de rociado constante [mm]         | 229   |
| Alimentación del polvo [g/min]              | 38    |
| Presión de propano [psi]                    | 100   |
| Presión de oxígeno [psi]                    | 150   |
| Presión de aire [psi]                       | 100   |
| Presión de nitrógeno [psi]                  | 150   |

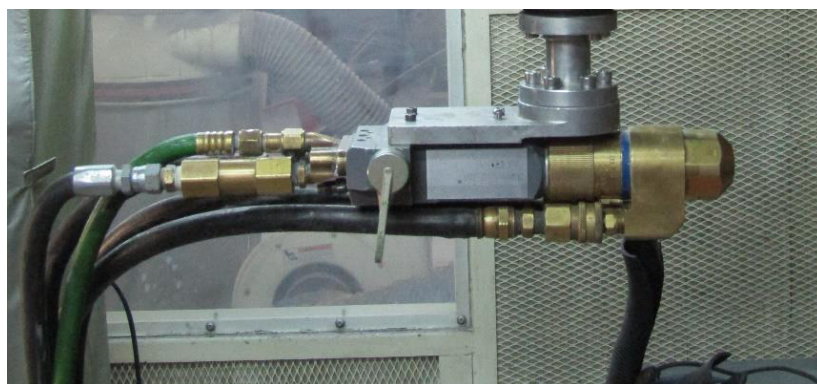


Figura 39. Pistola Sulzer Metco DJH2700



Figura 40. robot Kuka KRC2



Figura 41. Acero 4340 recubierto

### 3.4 Caracterización de los recubrimientos

#### 3.4.1 Análisis superficial y transversal por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Se prepararon muestras por la técnica de metalografía (ASTM E3-11, Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens.), para observar la superficie, así como la sección transversal. Se analizaron en sección transversal los polvos, los recubrimientos y las piezas evaluadas electroquímicamente, para verificar su

morfología, porosidad, adherencia, espesor, contaminación y partículas no fundidas. Una vez realizadas las pruebas se analizará mediante esta técnica los posibles agentes corrosivos responsables de la degradación y que estén presentes en las muestras, así como la composición y morfología de los productos de corrosión formados. En imágenes se realizaron mediciones del espesor de la capa presente en el recubrimiento. Se tomaron micrografías a 200, 500, 1500 y 5000X para el análisis superficial; y a 300, 1000, 2500, 4000 y 5000X en sección transversal

Se realizaron Análisis Dispersivos de Energía de rayos X (EDS), mapeos elementales y perfiles de línea con el fin de obtener la composición química semicuantitativa del recubrimiento, así como la distribución de elementos corrosivos dentro del recubrimiento. El equipo utilizado fue un MEB marca Jeol modelo JSM 6510LV (Figura 42) .

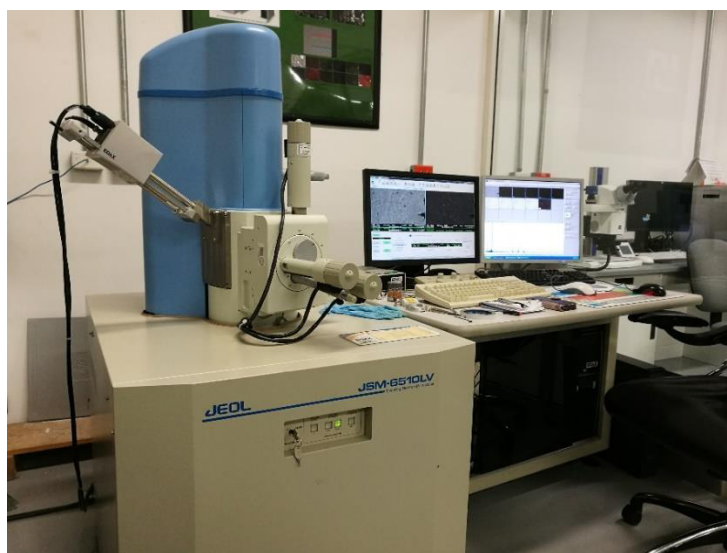


Figura 42. Microscopio electrónico de barrido JSM 6510LV

### **3.4.2 Caracterización de microdureza.**

Se realizaron pruebas de microdureza en escala Vickers con una carga de 200 gf con un equipo Wilson Instruments 402 MVD en la sección transversal del recubrimiento con el propósito de conocer sus propiedades mecánicas con las diferentes adiciones de nanopartículas.



Figura 43. Micro durómetro Vickers

### **3.4.3 Caracterización electroquímica**

Se midieron los potenciales a circuito abierto (OCP, Open Circuit Potential) al inicio de cada prueba. Posteriormente se realizaron pruebas de cinética electroquímicas para la determinación de la velocidad y mecanismo de corrosión. Las técnicas empleadas fueron Resistencia a la Polarización Lineal (RPL), para determinar la velocidad con la cual el material es corroído (ASTM G59 Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements), Curvas de Polarización, con la cual se obtiene la cinética de la corrosión (ASTM G5 “Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements”) y Espectroscopia de impedancia electroquímica con el fin de determinar la resistividad del sustrato y del recubrimiento (ASTM G106 “Standard

Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements“).

Estas pruebas se realizaron en 3 diferentes medios, los cuales se mencionan en la Tabla 6

Tabla 6. Electrolitos empleados en las pruebas electroquímicas

| Recubrimientos                  | Electrolitos           |            |                                      |
|---------------------------------|------------------------|------------|--------------------------------------|
|                                 | H <sub>2</sub> O 0.5 M | NaCl 0.5 M | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M |
| <b>Sin recubrir (AISI 4340)</b> | X                      | X          | X                                    |
| <b>COM</b>                      | X                      | X          | X                                    |
| <b>M1</b>                       | X                      | X          | X                                    |
| <b>M3</b>                       | X                      | X          | X                                    |
| <b>M4</b>                       | X                      | X          | X                                    |

El equipo empleado para las pruebas de resistencia a la polarización y curvas de polarización fue un Potenciostato/Galvanostato/ZRA de la marca Gill ACM Instruments, y una celda de tres electrodos. Como electrodo de trabajo se emplearon las muestras con recubrimiento, el electrodo de referencia fue de calomel saturado, y como electrodo auxiliar una rejilla de platino. El arreglo experimental se muestra en la Figura 44. Para las pruebas de impedancia se utilizó un equipo Potenciostato/Galvanostato/ZRA Solartron analytical modelo SI 1287. El arreglo de la celda electroquímica fue igual al utilizado en las pruebas con el equipo Gill AC de ACM Instruments.



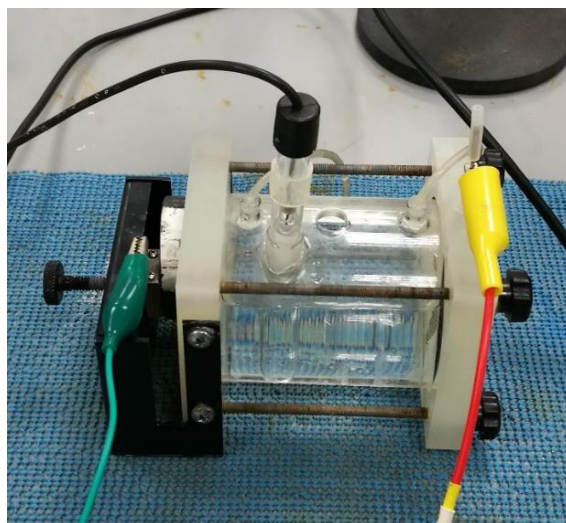


Figura 44. Celda electroquímica utilizada

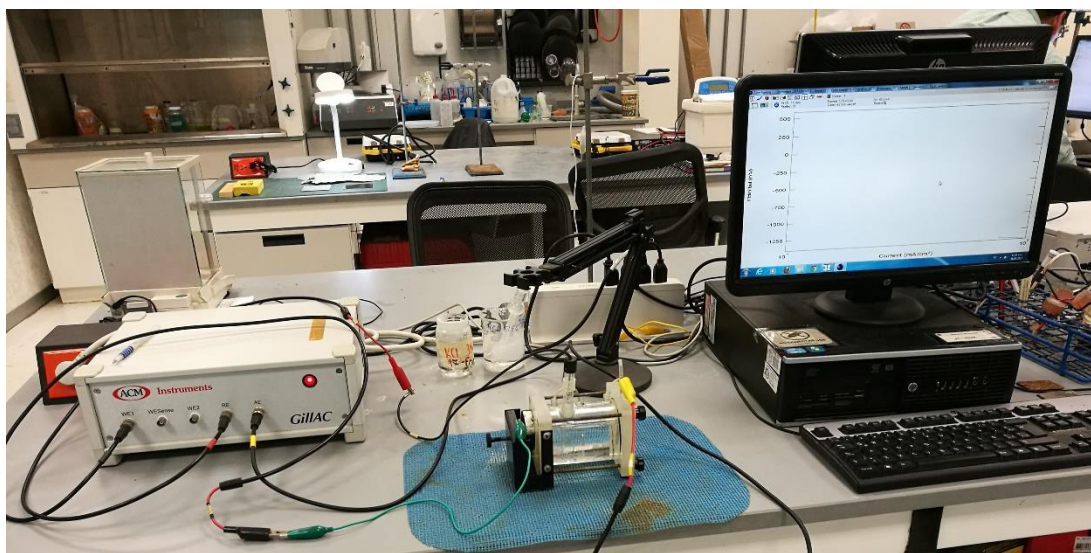


Figura 45. Montaje pruebas curvas de polarización y resistencia a la polarización lineal.

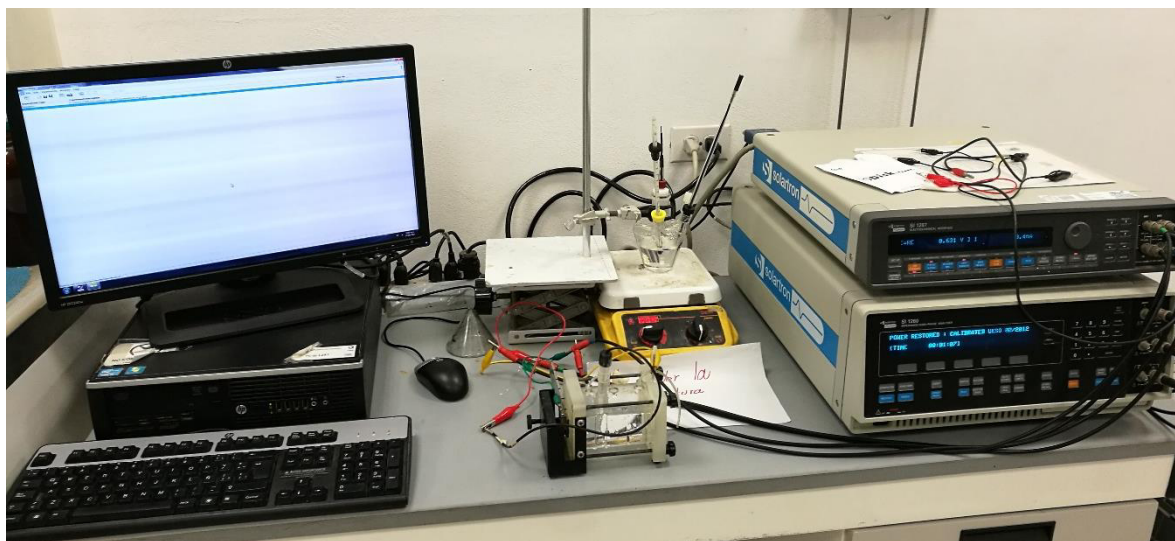


Figura 46. Montaje pruebas de impedancia electroquímica

Los parámetros empleados para las técnicas electroquímicas se mencionan en la Tabla 7.

Tabla 7. Parámetros electroquímicos de las técnicas electroquímicas

| Técnica electroquímica                                      | Parámetros  |
|---|---|
| Resistencia a la polarización lineal (RPL) ASTM G59         | $\pm 20$ mV a partir del potencial $E_{corr}$ , con una velocidad de polarización de 10mV/min                       |
| Curvas de polarización (CP) ASTM G5                         | -800 mV a +1200 mV a partir del potencial $E_{corr}$ , con una velocidad de polarización de 60mV/min y medio ciclo. |
| Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) ASTM G106 | 0.01 Hz a 100000 Hz con una amplitud de 10 mV   |



#### 3.4.4 Pruebas de desgaste

Las mediciones de desgaste por deslizamiento se realizaron en un Tribómetro Anton Para Pin-On-Disk empleando una carga de 50 N. Las muestras se ensayaron a temperatura ambiente utilizando bolas de alúmina de un diámetro de 6 mm como la contraparte. El tiempo de ensayo fue de 2000 segundos y la velocidad lineal fue de 5 cm/s



Figura 47. Tribómetro Pin-On-Disk

## CAPÍTULO 4

---

*En el marco de este capítulo se presentan y se discuten los resultados obtenidos en la depositación de los recubrimientos WC-Co propuestos en el capítulo anterior.*

---

### 4 RESULTADOS Y DISCUSIONES

#### 4.1 Caracterización polvos de alimentación

En las fotomicrografías de la figura 48, se observan las morfologías los polvos nano estructurados, polvo comercial, polvo de carburo de vanadio y la mezcla bimodal M1 y la misma mezcla dopada con 2% y 5% con VC. El polvo nanoestructurado es constituido por partículas esféricas mientras que el polvo comercial presenta formas irregulares con grandes variaciones de tamaño. Adicionalmente el polvo de carburo de vanadio presenta los tamaños de partícula más pequeños pero uniformes. Por otro lado, las mezclas bimodales M1, M3 y M4 presentan una combinación de partículas esféricas provenientes del polvo nanoestructurado y partículas irregulares del polvo comercial. En las mezclas que contienen adiciones de carburo de vanadio como es el caso de M3 y M4 es posibles observar partículas pequeñas e irregulares de VC (indicado por las flechas) sobre las partículas de WC-Co después de la mezcla mecánica.

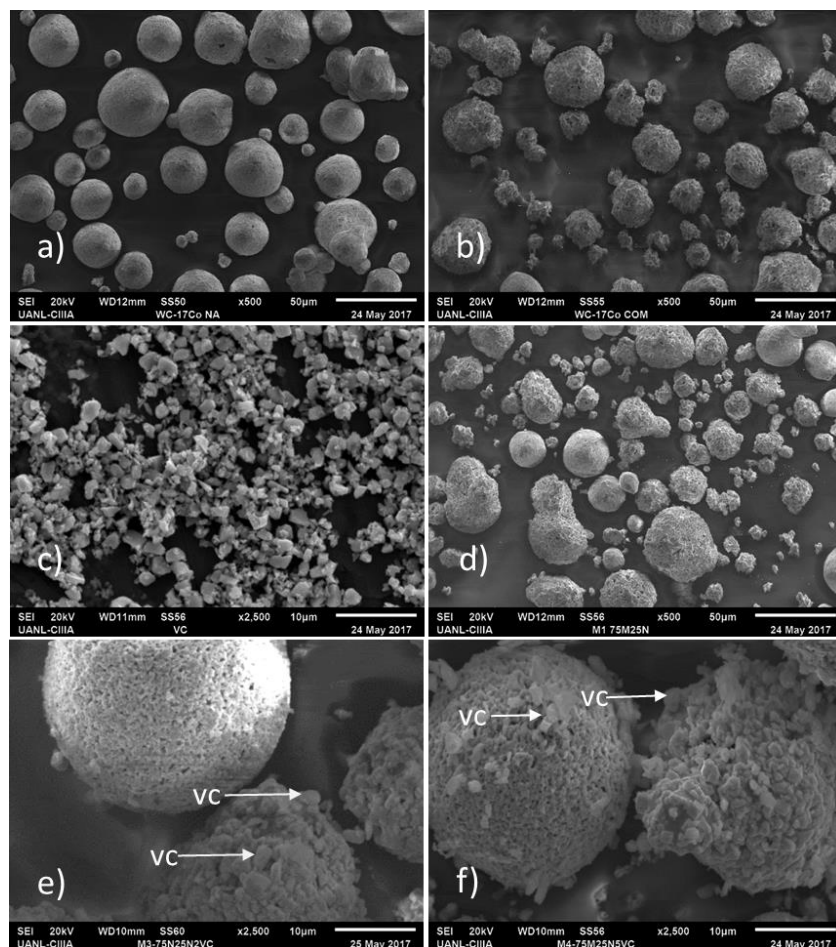


Figura 48. Morfología de los polvos. a) polvo nano métrico WC-17Co, b) polvo comercia WC-17Co, c) polvo carburo de vanadio VC, d) Mezcla bimodal (75M25N), e) Mezcla bimodal + 2%VC, f) Mezcla bimodal + 5% VC.

En la Figura 49 se puede observar el análisis de EDS realizado sobre las partículas de Carburo de Vanadio presentes en el recubrimiento M4. Se puede apreciar como la mayor composición corresponde al vanadio y en menor medida al tungsteno y el cobalto.

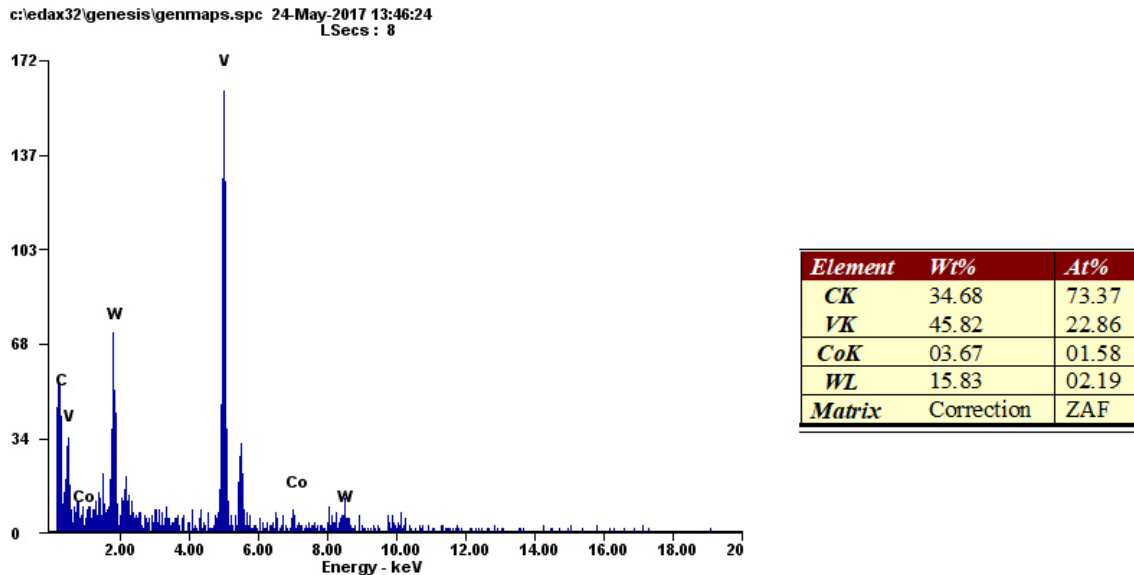


Figura 49. Análisis EDS sobre partículas de VC

## 4.2 SEM transversal recubrimientos

Se prepararon muestras por la técnica de metalografía, para poder analizar la morfología transversal presentada por los recubrimientos mediante la observación en el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB). La preparación metalográfica consistió en desbastar con los diferentes grados de abrasivos de carburo de silicio, para después pulir en paño las muestras utilizando una pasta de diamante, y así, poder realizar el ataque químico que permita revelar la microestructura y observar el material en sección transversal.

### 4.2.1 Recubrimiento comercial

La Figura 50 muestra la morfología de la sección transversal a 300X del recubrimiento comercial WC-12Co aplicado sobre el sustrato de acero 4340. Se puede observar algunas zonas sin adherencia del recubrimiento sobre el sustrato lo cual pudo ser ocasionado para la irregularidad de la superficie del acero. Adicionalmente se presenta un análisis de energía dispersiva del recubrimiento en

el cual se puede apreciar como los principales elementos presentes en esta parte del recubrimiento corresponden a tungsteno y cobalto.

En la Figura 51 se presenta el mapeo de elementos para el recubrimiento comercial, en ella se puede apreciar como el cobalto y el tungsteno se encuentran distribuidos uniformemente sobre toda la sección analizada de dicho recubrimiento.

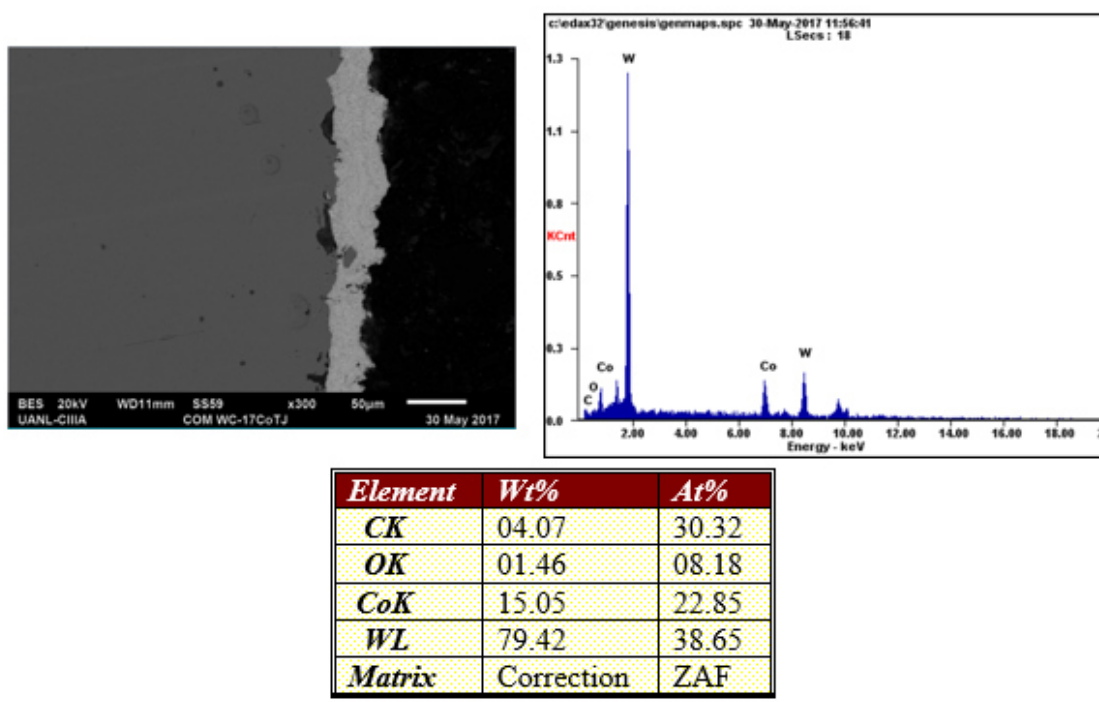


Figura 50. Morfología en sección transversal a 300 X, del recubrimiento comercial COM y EDS.

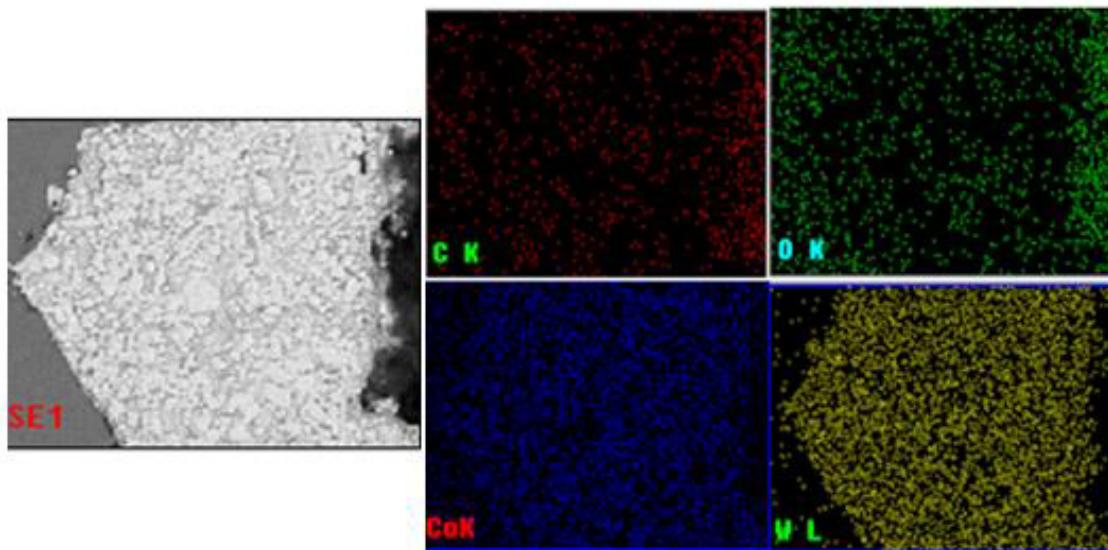


Figura 51. Mapeo de elementos para el recubrimiento comercial

#### 4.2.2 Recubrimiento bimodal M1

El análisis mediante MEB del recubrimiento bimodal M1 se presenta en la Figura 52. La morfología del recubrimiento presenta una buena adherencia al sustrato en la zona de análisis. Esta mezcla está conformada por tamaños nano y micrométricos de polvo de WC-12Co. El análisis de energía dispersiva de rayos X muestra valores de porcentaje en peso de Tungsteno y Cobalto cercanos a la composición nominal del polvo utilizado.

La Figura 53 corresponde al mapeo realizado al recubrimiento bimodal M1. En ella se puede observar como el Tungsteno y el Cobalto se encuentran distribuidos de manera similar sobre la sección del recubrimiento analizada.

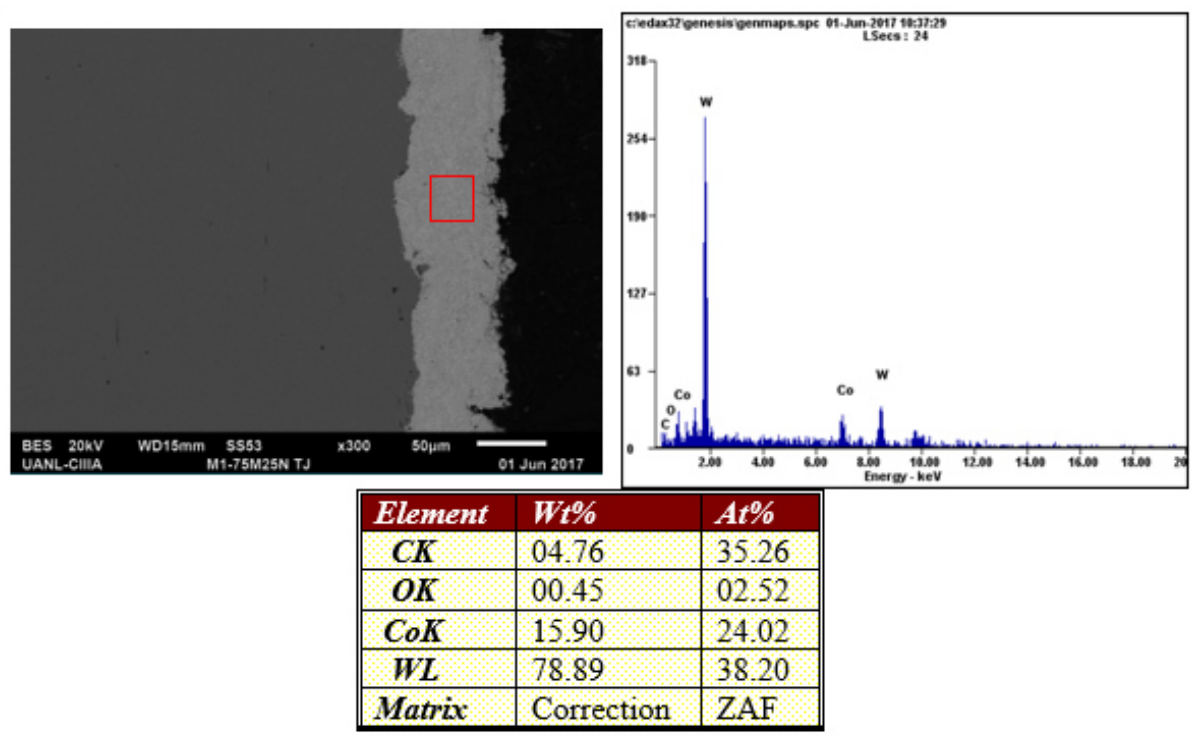


Figura 52. Morfología en sección transversal a 300 X, del recubrimiento bimodal M1 y EDS

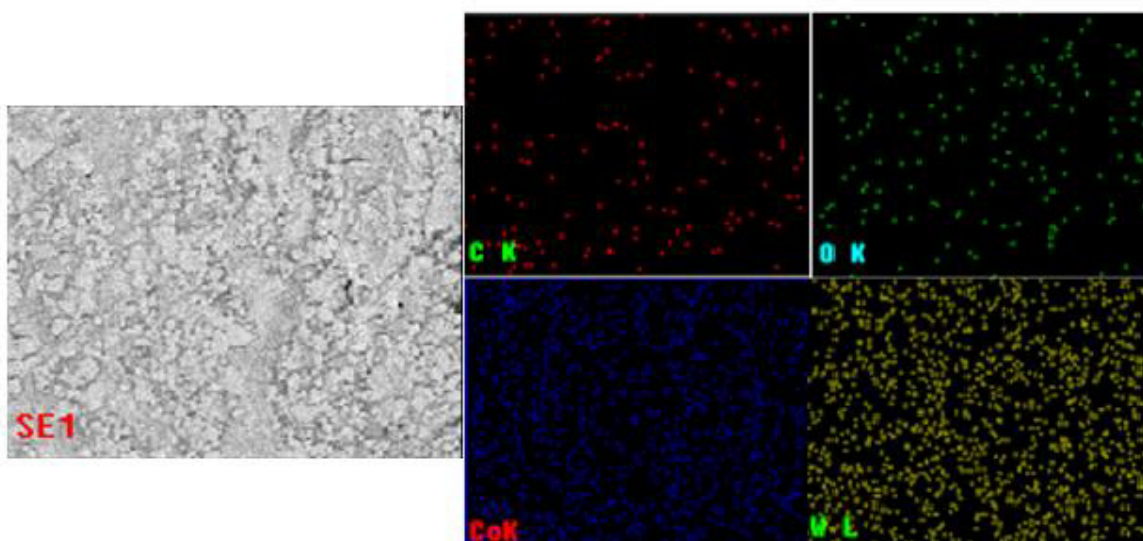


Figura 53. Mapeo de elementos recubrimiento bimodal M1



### 4.2.3 Recubrimiento bimodal M3

El análisis EDS para el recubrimiento M3 muestra como principales elementos presentes de acuerdo a su porcentaje en peso al Tungsteno (76.07%), Cobalto (14.23%), Carbono (5.93 %) y Vanadio (1.93%). Los valores son acordes con los resultados esperados ya que el polvo de alimentación tiene una presencia de polvo con tamaños nano y microestructurados de WC-12Co y adición de 2% de Carburo de Vanadio. Para la sección analizada para este caso se podría presumir que presenta un recubrimiento con una buena adherencia sobre sustrato ya que hay pocas zonas que quedaron sin recubrir.

Para el caso del recubrimiento M3 el mapeo de elementos (Figura 55) mostro una distribución uniforme del cobalto y el tungsteno sobre el recubrimiento. A su vez, se puede evidenciar como las partículas de Vanadio tienen una ubicación menos uniforme sobre el recubrimiento y se concentra en determinadas regiones.

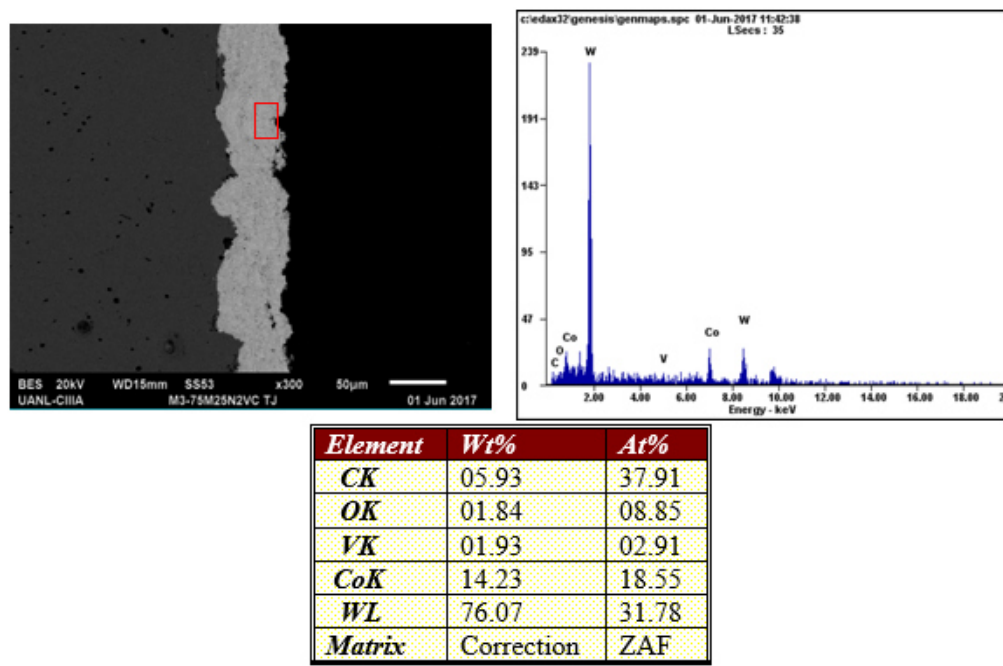


Figura 54. Morfología en sección transversal a 300 X, del recubrimiento bimodal M3 y EDS



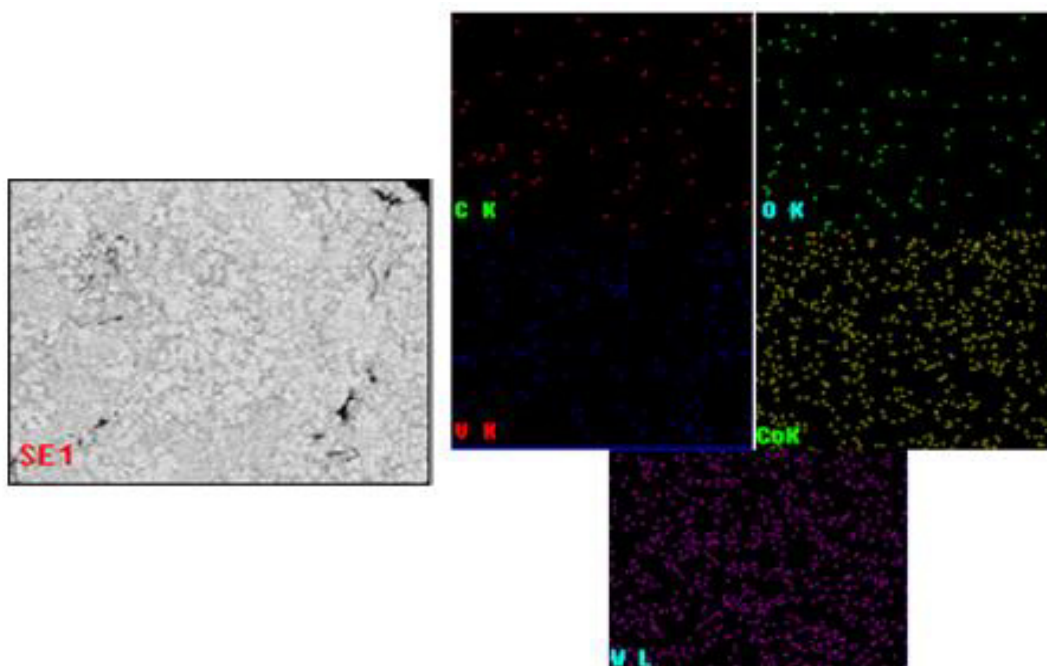


Figura 55. Mapeo elementos recubrimiento bimodal M3

#### 4.2.4 Recubrimiento bimodal M4

Para el recubrimiento M4 el análisis EDS muestra como principales elementos presentes de acuerdo a su porcentaje en peso al Tungsteno (79.80%), Cobalto (13.98%), Carbono (3.29%) y Vanadio (1.97%). Valores son acordes para el porcentaje de Tungsteno y Cobalto del polvo utilizado, así como a la adición de 5% de carburo de Vanadio. Para la sección analizada en la morfología es este se presenta un recubrimiento con una buena adherencia sobre sustrato ya que hay pocas zonas que quedaron sin recubrir, pero el recubrimiento presenta zonas de porosidad.

El mapeo de elementos para el recubrimiento M4 presenta una distribución casi uniforme para el Tungsteno, el Cobalto y el Vanadio, como se puede apreciar en la Figura 57.

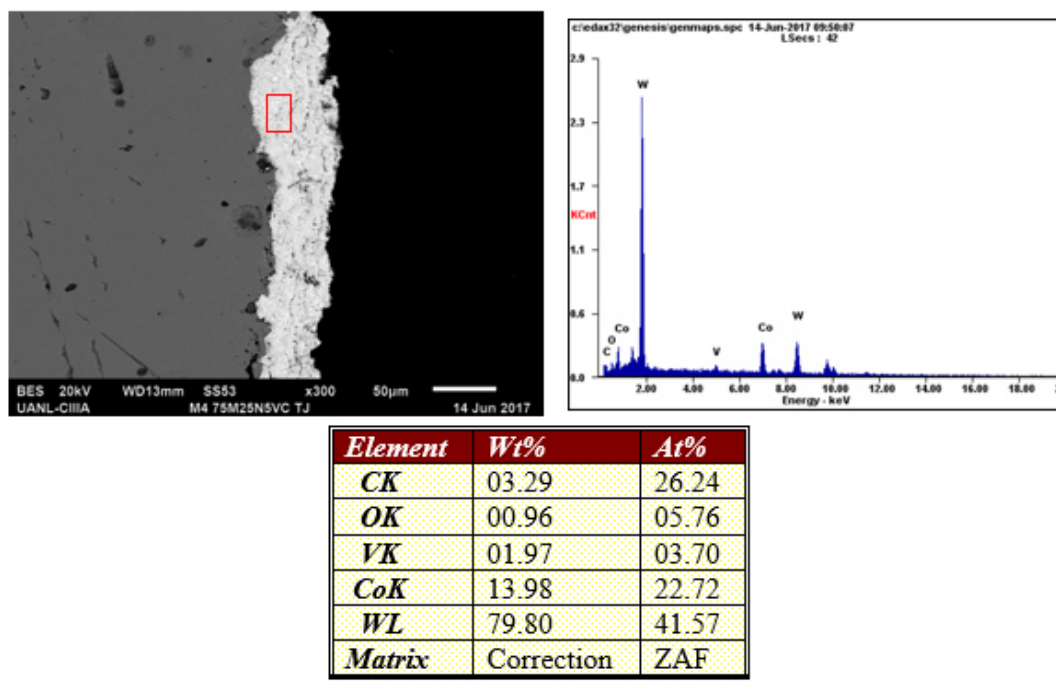


Figura 56. Morfología en sección transversal a 300 X, del recubrimiento bimodal M4 y EDS

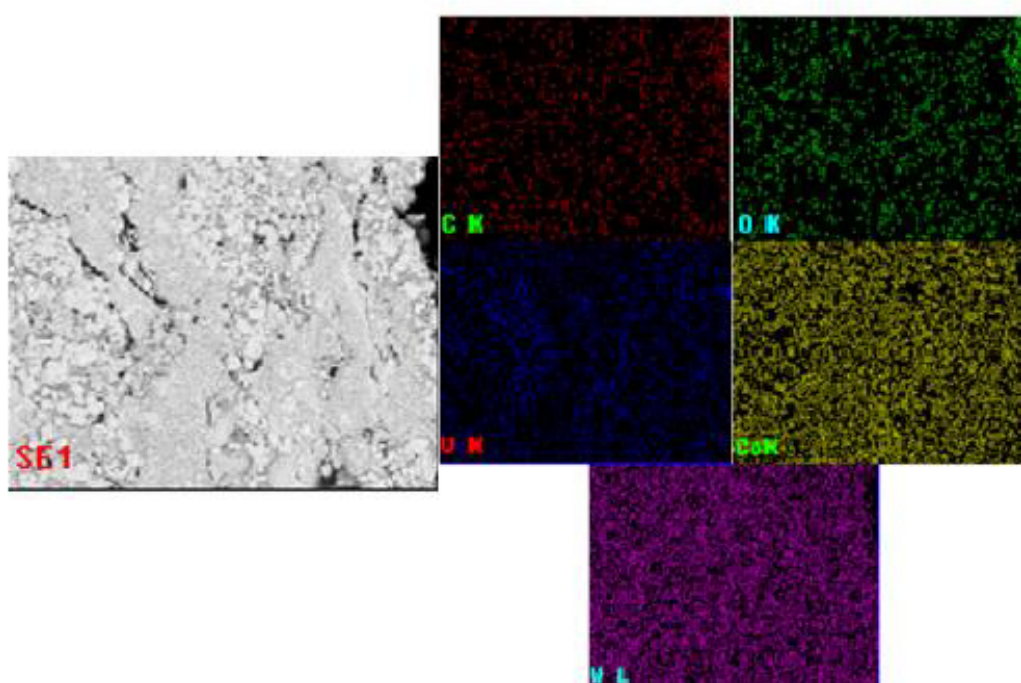


Figura 57. Mapeo elementos recubrimiento bimodal M4

### 4.3 Microestructura de los recubrimientos

Las microestructuras de los cuatro recubrimientos aplicados se observan en la figura 58. La morfología de las partículas de WC es similar en todos los casos, la forma de las partículas de WC es de forma redonda y cuadrada. Se encontraron estas morfologías del WC en el recubrimiento comercial, en el recubrimiento bimodal y en los bimodales con adiciones de carburo de Vanadio. Este tipo de microestructuras es típico en recubrimientos WC-Co, su principal característica son islas de WC con una distribución de diferentes tamaños, embebidos en una matriz de cobalto. Como ha sido observado por otros investigadores [8078] en los recubrimientos por rociado térmico de WC-Co, la composición y distribución de Co en los recubrimientos fue menos uniforme y los granos de WC menos angulares que en las aleaciones WC-Co sinterizadas (incluyendo aleaciones WC- VC-Co [83]).

En los recubrimientos que contienen adiciones de carburo de vanadio, M3 y M4, las partículas de VC redondeadas e irregulares se encontraron cerca de las regiones entre los splat, como se muestra en las Figura 58c y Figura 58d, esto se puede explicar debido a que las partículas de VC se encuentra preferentemente como agregados satélites sobre las partículas de WC, como se muestra en las Figura 48e y Figura 48f, que conservó VC en su superficie al impactar el sustrato. Un análisis de EDS sobre los recubrimientos M3 y M4 confirma la presencia de la fase de VC (Figura 59a y Figura 59b).

Se analizaron las imágenes BSE obtenidas mediante y con la ayuda del software ImageJ se determinó la porosidad en términos de porcentaje de cada uno de los recubrimientos. El recubrimiento comercial mostro menor porosidad, 0.7 %, que los demás recubrimientos. Por otra parte, el recubrimiento bimodal dopado con VC al 5% mostro la mayor porosidad (4.08 %) seguido por el recubrimiento dopado con

2% de VC (2.31 %). La porosidad obtenida para el recubrimiento bimodal M1 fue de 1.38 %. La mayor porosidad de los recubrimientos WC-VC-Co se debe a las condiciones de deposición utilizados industrialmente para recubrimientos WC-Co y no habiendo sido optimizados para los nuevos recubrimientos experimentales[8483].

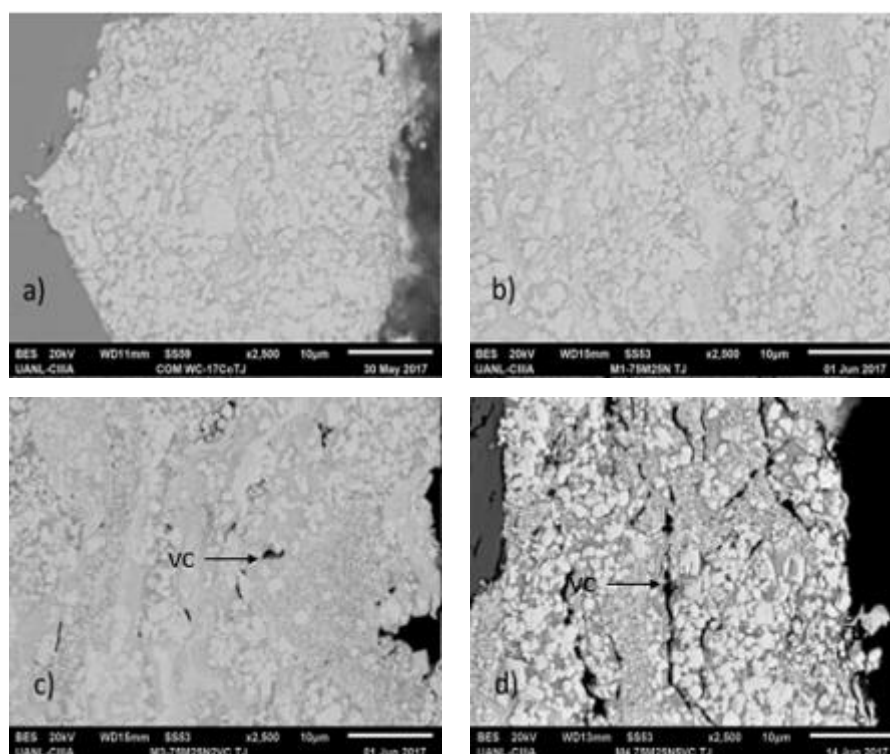


Figura 58. Micrografías BES de los recubrimientos WC-12Co por HVOF. a) Recubrimiento comercial, b) recubrimiento bimodal M1, c) recubrimiento bimodal M3 con 2% VC, d) recubrimiento bimodal M4 con 5% VC

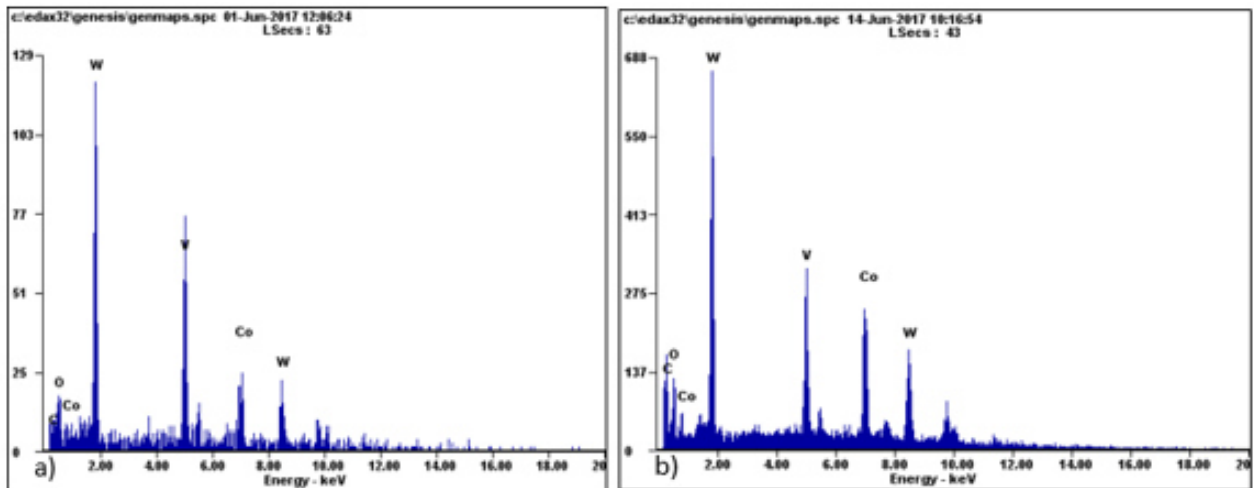


Figura 59. Análisis EDS sobre partículas de VC. a) M3 b) M4

## 4.4 Espesores de los recubrimientos

### 4.4.1 Medición de Espesores- Ultrasonido

Con la técnica de ensayos no destructivos, Ultrasonido se realizó la medición del espesores de los recubrimientos (En la Tabla 8 se presentan los resultados obtenidos). En cada uno de los recubrimientos se realizaron 10 mediciones y se obtuvo el promedio de estas. Si bien todos los valores promedio estuvieron muy cercanos para todos los recubrimientos, entre 60 y 68  $\mu\text{m}$ , se obtuvieron variaciones en estas mediciones los cuales pueden ser causados por las irregularidades tanto de la superficie del sustrato como las del recubrimiento. El recubrimiento con mayor espesor corresponde a la mezcla bimodal M1, seguido por las mezclas M3 y M4, y por ultimo quien presento menor promedio de espesor corresponde al recubrimiento comercial.

Tabla 8. Espesores por ultrasonido.

| COM ( $\mu\text{m}$ ) | M1( $\mu\text{m}$ ) | M3( $\mu\text{m}$ ) | M4( $\mu\text{m}$ ) |
|-----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 50,60                 | 64,80               | 62,60               | 74,80               |
| 46,80                 | 53,20               | 65,50               | 70,60               |
| 59,00                 | 60,90               | 65,30               | 63,00               |
| 70,10                 | 74,00               | 70,00               | 57,00               |
| 52,50                 | 71,70               | 73,30               | 55,00               |
| 72,00                 | 75,90               | 62,70               | 61,70               |
| 61,00                 | 67,40               | 60,50               | 60,90               |
| 66,10                 | 70,10               | 61,40               | 63,80               |
| 55,30                 | 77,00               | 72,30               | 62,20               |
| 68,40                 | 64,00               | 70,00               | 57,30               |
| <b>59,59</b>          | <b>67,52</b>        | <b>66,21</b>        | <b>62,37</b>        |

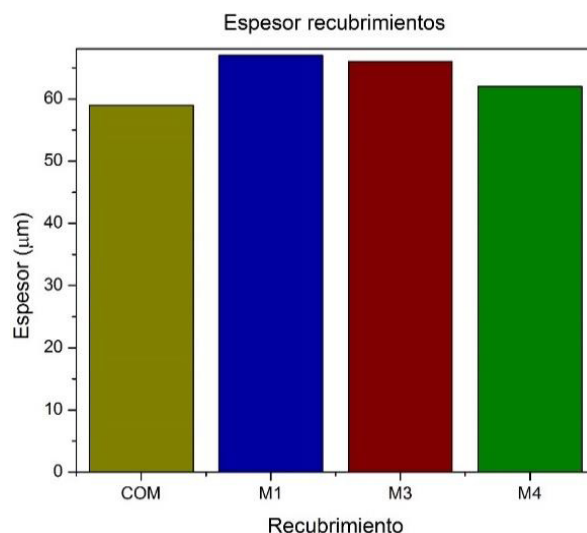


Figura 60. Espesores por ultrasonido

#### 4.4.2 Microscopia electrónica de barrido

Con el fin de corroborar los datos obtenidos en la medición de espesores por ultrasonido, se realizó un análisis de las imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido. Esto con el fin de determinar de manera más precisa los valores de espesor para los diferentes recubrimientos aplicados. En este caso se

realizaron 5 mediciones de espesor en dos áreas diferentes y se obtuvo el promedio de estas 10 mediciones. Para este caso a diferencia de los resultados obtenidos mediante ultrasonido el promedio final de los recubrimientos no estuvo tan cerca. Se observa en las mediciones una gran variación en ellas esto debido a la existencia de zonas con baja cantidad de material depositado y a otras con mayor cantidad de este. De acuerdo a los resultados obtenidos por MEB el recubrimiento con mayor espesor corresponde a la muestra bimodal sin adiciones de VC, es decir, en segundo lugar, se encuentra el recubrimiento bimodal M3. Entre tanto los recubrimientos comercial y M4 tuvieron valores inferiores de espesor, pero muy cercanos entre ellos.

Tabla 9. Espesores por microscopia electrónica de barrido

| COM ( $\mu\text{m}$ ) | M1 ( $\mu\text{m}$ ) | M3 ( $\mu\text{m}$ ) | M4 ( $\mu\text{m}$ ) |
|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 38.67                 | 59.34                | 58.67                | 47.35                |
| 39.33                 | 50.00                | 50.00                | 45.35                |
| 70.00                 | 68.00                | 53.37                | 47.50                |
| 72.00                 | 72.01                | 51.33                | 30.36                |
| 57.33                 | 68.00                | 45.38                | 40.67                |
| 44.67                 | 78.67                | 56.00                | 60.73                |
| 43.33                 | 68.67                | 61.33                | 67.34                |
| 41.34                 | 58.00                | 70.67                | 46.01                |
| 28.00                 | 65.34                | 56.00                | 47.35                |
| 40.67                 | 45.34                | 66.68                | 60.02                |
| <b>47.54</b>          | <b>63.34</b>         | <b>56.94</b>         | <b>49.27</b>         |

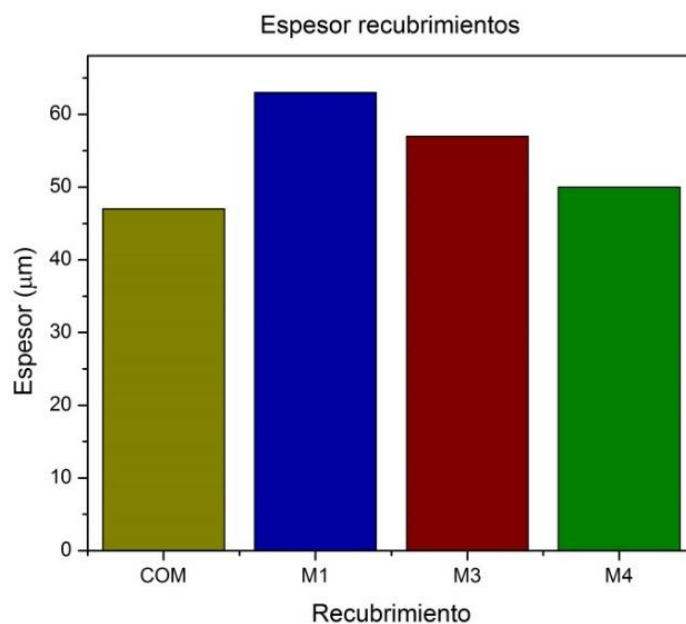


Figura 61. Espesores por MEB

#### 4.5 Resistencia a la polarización lineal

A partir del potencial de corrosión se realizó una polarización de  $\pm 20$  mV con el fin de obtener los valores de resistencia a la polarización. Siendo la RPL la oposición al flujo de electrones en un material conductor, para mayores valores de esta se tendrá menores valores de densidad de corriente lo que se traduce en menor velocidad de corrosión. Las siguientes tablas muestran los parámetros electroquímicos obtenidos en cada una de las soluciones utilizadas.



Tabla 10. Parámetros electroquímicos para la prueba de RPL en H<sub>2</sub>O

| Sistema   | RPL [ $\Omega/\text{cm}^2$ ] | E <sub>corr</sub> [mV/SCE] | I <sub>corr</sub> [A/cm <sup>2</sup> ] | V <sub>corr</sub> [mm/año] |
|-----------|------------------------------|----------------------------|--|----------------------------|
| SR        | 398,52                       | -613,64                    | 0,0423                                 | 0,4900                     |
| Comercial | 1107,50                      | -630,17                    | 0,0152                                 | 0,1763                     |
| M1        | 1074,60                      | -483,44                    | 0,0157                                 | 0,1817                     |
| M3        | 1243,50                      | -346,77                    | 0,0135                                 | 0,1570                     |
| M4        | 864,02                       | -500,64                    | 0,0195                                 | 0,2260                     |

Tabla 11. Parámetros electroquímicos para la prueba de RPL en NaCl

| Sistema   | RPL [ $\Omega/\text{cm}^2$ ] | E <sub>corr</sub> [mV/SCE] | I <sub>corr</sub> [A/cm <sup>2</sup> ] | V <sub>corr</sub> [mm/año] |
|-----------|------------------------------|----------------------------|--|----------------------------|
| SR        | 32,83                        | -590,68                    | 0,5132                                 | 5,9480                     |
| Comercial | 445,33                       | -540,15                    | 0,0378                                 | 0,4385                     |
| M1        | 568,10                       | -529,70                    | 0,0297                                 | 0,3437                     |
| M3        | 716,07                       | -449,10                    | 0,0235                                 | 0,2727                     |
| M4        | 345,76                       | -516,28                    | 0,0487                                 | 0,5648                     |

Tabla 12. Parámetros electroquímicos para la prueba de RPL en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

| Sistema   | RPL [ $\Omega/\text{cm}^2$ ] | E <sub>corr</sub> [mV/SCE] | I <sub>corr</sub> [A/cm <sup>2</sup> ] | V <sub>corr</sub> [mm/año] |
|-----------|------------------------------|----------------------------|--|----------------------------|
| SR        | 8,36                         | -462,16                    | 2,0153                                 | 23,3570                    |
| Comercial | 20,32                        | -492,37                    | 0,8291                                 | 9,6094                     |
| M1        | 22,46                        | -467,59                    | 0,7503                                 | 8,6960                     |
| M3        | 22,81                        | -480,44                    | 0,7387                                 | 8,5619                     |
| M4        | 20,12                        | -515,47                    | 0,8377                                 | 9,7087                     |

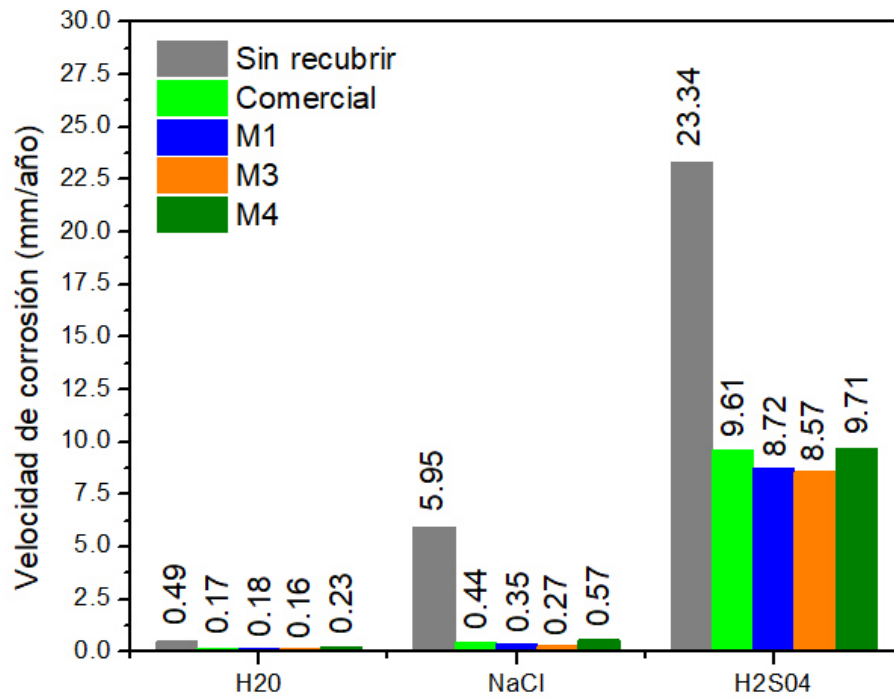


Figura 62. Velocidades de corrosión recubrimientos en H<sub>2</sub>O, NaCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

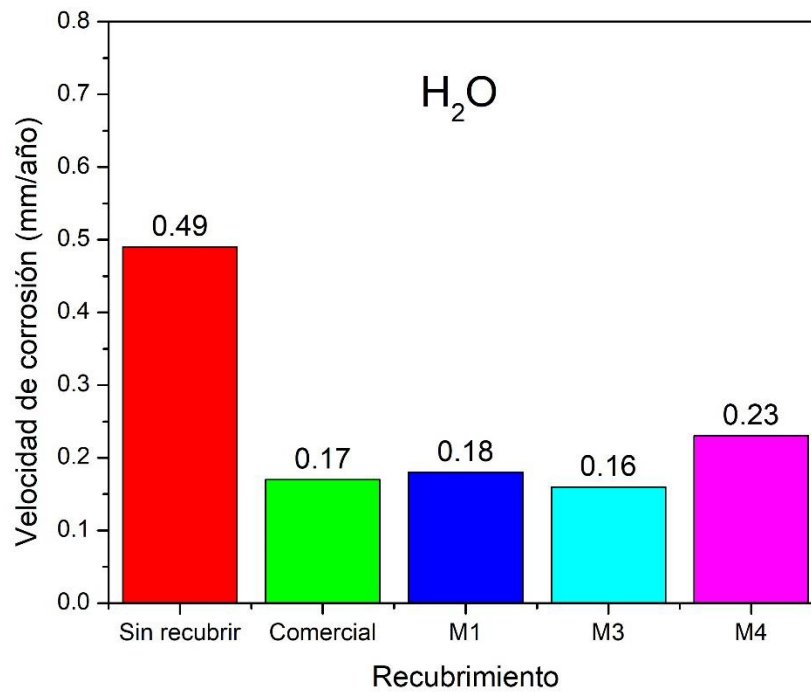


Figura 63. Velocidades de corrosión recubrimientos en H<sub>2</sub>O

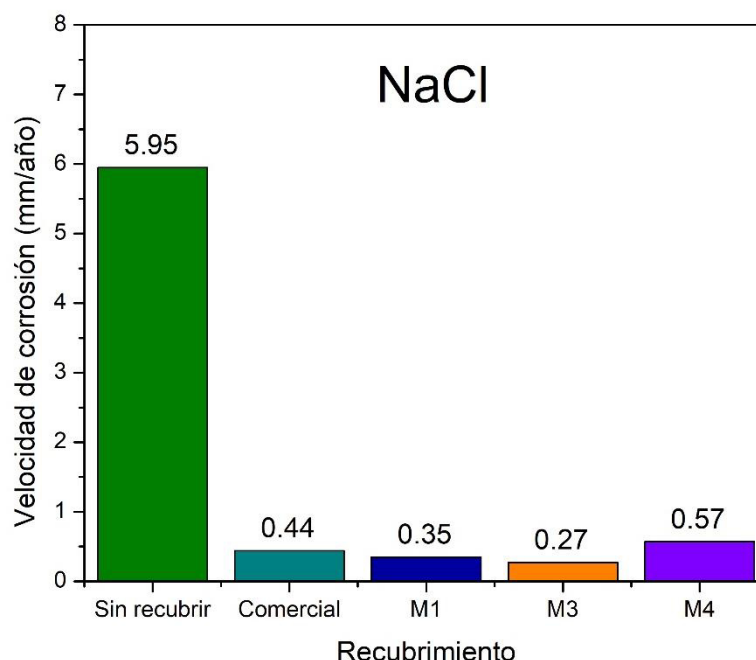


Figura 64. Velocidades de corrosión recubrimientos en NaCl

La Figura 62 presenta los valores de velocidad de corrosión obtenidos para los recubrimientos y el acero sin recubrir inmersos en los diferentes electrolitos utilizados. Las muestras SR (sin recubrir) presenta una mayor velocidad de corrosión en la exposición a todos los medios, es decir en  $H_2O$ , NaCl y  $H_2SO_4$ . Con respecto a los recubrimientos se nota una tendencia en el comportamiento para los tres medios en el cual todos disminuyen los valores de velocidad de corrosión obtenidos para el acero sin recubrir, siendo M3 quien logra menores valores, pero sin ser de manera significativa con respecto a los valores obtenidos con el recubrimiento comercial. Se puede suponer que la solución de  $H_2SO_4$  es la más corrosiva ya que sus valores de velocidad de corrosión están en el orden de 10 mm/año mientras que para la solución de NaCl estos valores son inferiores a 1 mm/año a excepción del acero sin recubrir (5.95 mm/año) y para el caso del  $H_2O$  como medio de control no superan los 0.5 mm/año. De acuerdo con la teoría clásica de la corrosión, la nanoestructuración de los materiales debería acelerar el proceso formando más células micro-electroquímicas a través de la enorme cantidad de límites de grano [58].

## 4.6 Curvas de polarización Cíclicas (CPC)

Tanto para el sustrato de acero 4340 como para los cuatros diferentes recubrimientos aplicados se realizaron pruebas cíclicas de polarización potenciodinámicas con el fin de evaluar el mecanismo de corrosión de los sistemas en estudio. A través de dichas pruebas es posible determinar la susceptibilidad del material a corroerse, ya sea de manera localizada o de forma generalizada.

### 4.6.1 Pruebas en Agua ( $H_2O$ )

En la Figura 65 se muestran las curvas de polarización ciclicas para el agua. En ella puede verse como el compartamiento del acero 4340 presenta mayores valores de densidad de corriente con respecto a las muestras recubiertas, lo que se relaciona con una mayor velocidad de corrosión. Por otra parte los cuatro recubrimientos generan una desplazamiento en las curvas de polarizacion a menores valores de densidad de corriente, despues de su potencial de corrosión presentan una zona de activación hasta la zona entre 0.1 y 1 del logaritmo de la corriente, directamente relacionada con el fenomeno de corrosión[60]. Posteriormente se presenta una disminución de la densidad de corriente lo que podria asociarse a un fenomeno de pseudopasivación[61]. A partir del comportamiento observado después del potencial de retroceso es posible evaluar el mecanismo de corrosión que ocurre para cada una de las muestras. Para el caso del acero sin recubrir, el recubrimiento comercial y los recubrimientos bimodales M3 Y M4 se presentan histéresis de tipo negativo, es decir, la densidad de corriente es menor que la observada durante el primer semi-ciclo lo cual está relacionado con un mecanismo de corrosión generalizada o bien una alta resistencia a la corrosión localizada [6261]. Entre tanto para el caso del recubrimiento M1 la histéresis es positiva lo cual es característico de una susceptibilidad a corrosión de tipo localizada.

En los recubrimientos de dos fases como los actualmente investigados, las partículas de WC actúan como cátodos en contacto con Co, que actúa como ánodo. Por lo tanto, la disolución de Co mejorada se produce debido a la relación superficial desfavorable de sitios anódicos a catódicos. En paralelo, la reacción catódica, es decir, la reducción de oxígeno o hidrógeno tendrá lugar sobre las partículas de WC [63; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.**].

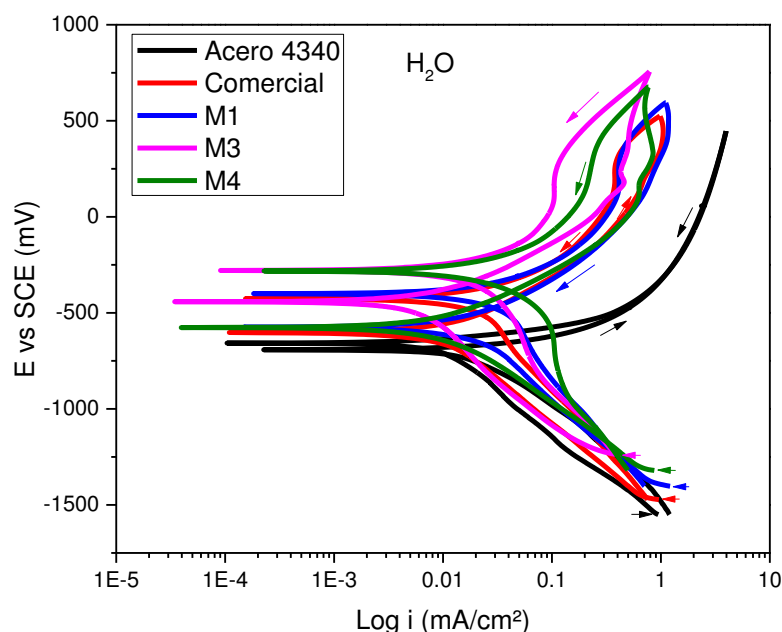


Figura 65. Curvas de polarización cíclicas en H<sub>2</sub>O

#### 4.6.2 Pruebas en Cloruro de Sodio (NaCl)

Las curvas de polarización cíclicas obtenidas para los recubrimientos inmersos en NaCl se presentan en la Figura 66. Al igual que para el caso de las pruebas realizadas en H<sub>2</sub>O todos los recubrimientos presentan un comportamiento similar en el cual la curva catódica no presenta mayores cambios con respecto a los presentado en el sustrato sin recubrir lo que indica que la reacción catódica tiene una activación y después un proceso controlado por difusión[63; **Error! No se**

**encuentra el origen de la referencia.],** mientras que en la curva anódica existe activación y posterior se presenta una tendencia a la pseudopasivación. El aumento inicial de la corriente durante la polarización anódica se atribuye a la disolución del ligante Co, mientras que el aumento de corriente en potenciales superiores se atribuye a la disolución de la fase de WC [6462]. El recubrimiento M4 fue quién presento el potencial de corrosión más bajo lo que se traduce en la vulnerabilidad más alta en ser atacado por el electrolito [6564]. En este medio el acero sin recubrir presento una histéresis positiva, lo cual podría entenderse como una susceptibilidad a la corrosión localizada. Los demás recubrimientos presentaron una alta resistencia a la corrosión localizada es decir una histéresis negativa.

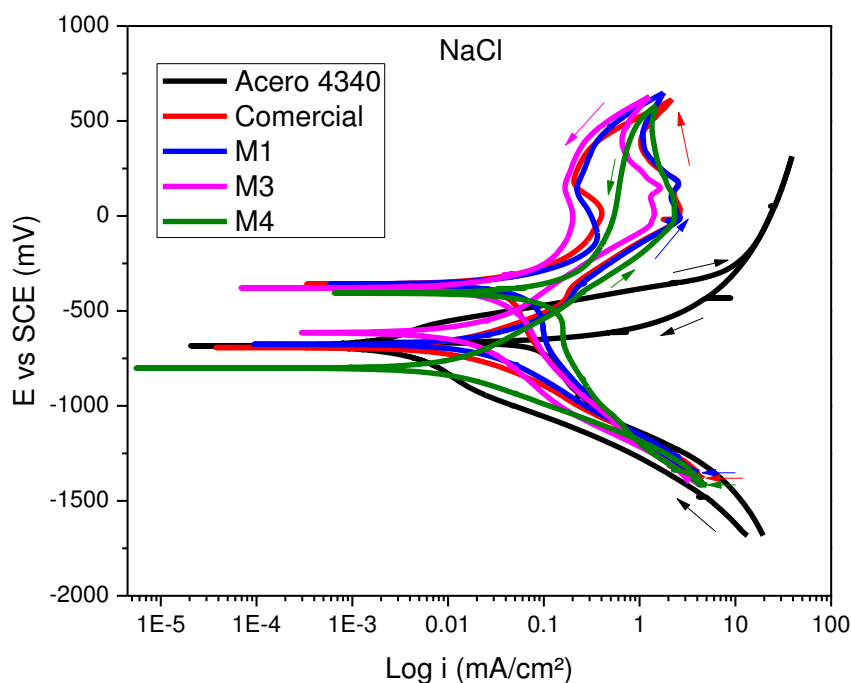


Figura 66. Curvas de polarización cíclicas en NaCl

#### 4.6.3 Pruebas en ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

De manera similar que en los casos anteriores las curvas de polarización cíclicas para el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  muestran un proceso similar en la rama catódica para todas las

muestras analizadas, mientras que la activación o disolución de las curvas anódicas por parte de los recubrimientos fue considerable. El recubrimiento comercial presento el valor de potencial de corrosión más alto (Cercano a los 0 V), algo que puede atribuirse a la presencia de pequeñas cantidades de VC [59]; por el contrario, los recubrimientos con adiciones de carburo de Vanadio, M3 y M4, son quienes presentan una mayor susceptibilidad a dicho ataque. Al igual que para el NaCl los recubrimientos aplicados presentaron una histéresis negativa mientras que el acero sin recubrir presento una histéresis positiva. El comportamiento de los recubrimientos tuvo la misma tendencia a presentar una zona de pseudo pasivación.

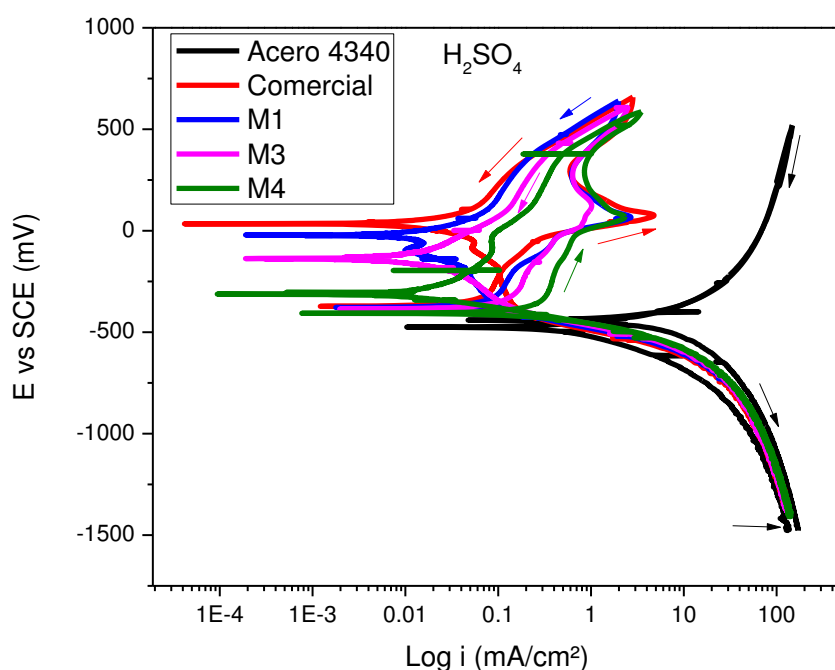


Figura 67. Curvas de polarización cíclicas en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

## 4.7 Espectroscopia de impedancia electroquímica EIE

### 4.7.1 Pruebas en agua ( $H_2O$ )

Los diagramas de Nyquist del sustrato de acero sin recubrir y de los cuatro recubrimientos aplicados a este inmersos en una solución de  $H_2O$ , se muestran en la figura 66 donde los espectros de impedancia de los diferentes recubrimientos y el acero sin recubrir emergen como semicírculos capacitivos a toda la frecuencia. El diámetro de cada semicírculo, es decir la resistencia de transferencia de carga, que representa es mayor para los recubrimientos M3 y Comercial con respecto al del acero. Esto indica que los recubrimientos inhiben la corrosión de dicho sustrato. Sin embargo, la forma del espectro no cambia, lo que sugiere que los recubrimientos no cambian el mecanismo electroquímico [60]. Cualquier cambio en los mecanismos electroquímicos se habría visto como dos semicírculos en el resultado de la prueba. Para las zona de bajas frecuencias (Figura 68) existen puntos de inflexión para todas las muestras el cual podría ser relacionado con un primer semicírculo que físicamente describe la resistencia del electrolito y la película protectora sobre el sustrato[14667].

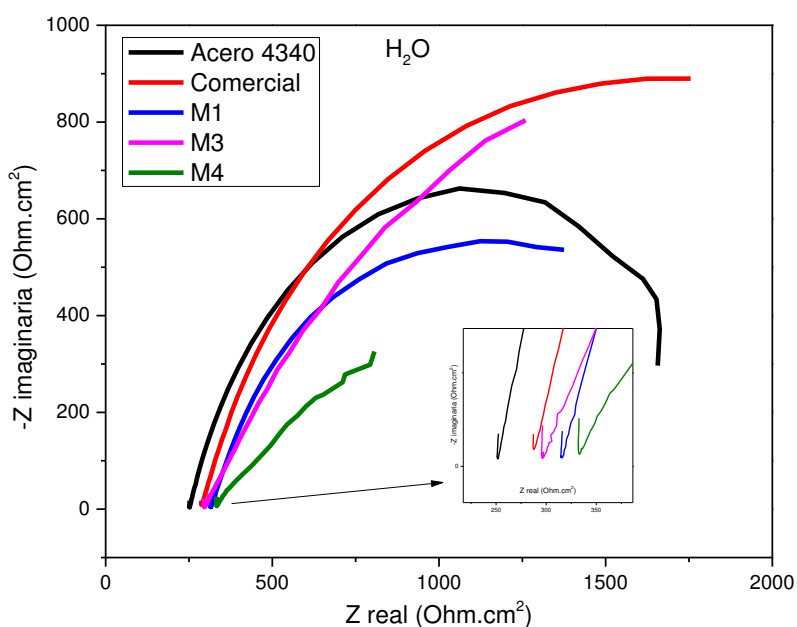


Figura 68. a) Diagrama Nyquist para los recubrimientos inmersos en  $H_2O$



En los diagramas de Bode se observa la respuesta del logaritmo de la impedancia absoluta y el comportamiento en ángulo de fase en función del logaritmo para las muestras en  $H_2O$  se muestran en la Figura 69 y Figura 70. Todas las muestras mostraron comportamiento asociados a una sola constante de tiempo. De acuerdo a la Figura 68 se hubiera esperado la aparición de dos constantes de tiempo, ya que estas están asociadas a cada semicírculo en el diagrama de Nyquist. El ángulo de fase máximo se presentó para el acero sin recubrir y para el recubrimiento comercial; esto podría sugerir una mayor protección del sustrato contra la corrosión [6867].

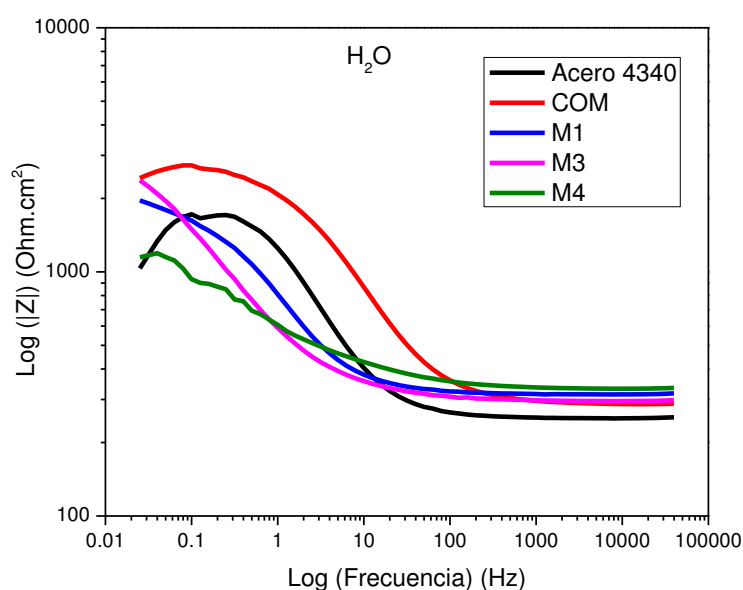


Figura 69. Diagrama de Bode en magnitud para los recubrimientos inmersos en  $H_2O$

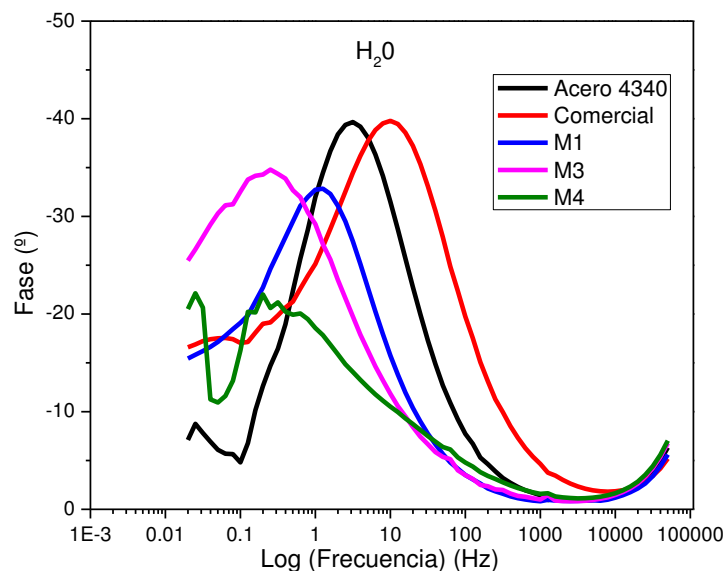


Figura 70. . Diagrama de Bode en fase para los recubrimientos inmersos en H<sub>2</sub>O

Se pueden observar tres zonas para los recubrimientos como se describe a continuación: una zona a bajas frecuencias entre 0.01 Hz y 0.3 Hz donde se presentan las cúspides en el diagrama de impedancia absoluta seguido de una zona de frecuencias intermedias donde la magnitud de la impedancia tiene una respuesta lineal, donde las pendientes fueron similares y se alcanzan los valores máximos de fase (cerca de 40°); Según se reporta este comportamiento es característico de una respuesta capacitiva y a más amplio rango de frecuencias es más estable el material. Y por último una tercera zona a altas frecuencias (entre 1 KHz y 100 KHz) donde la magnitud de Z es aproximadamente 300 para todos los casos con ángulos de fase que tienden a cero grados, lo que puede indicar que la impedancia está dominada por la resistencia del electrolito[69; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.**].

#### 4.7.2 Pruebas en cloruro de sodio (NaCl)

Los diagrama de Nyquist para las pruebas realizadas en NaCl se presentan en la Figura 71; se puede observar como el recubrimiento comercial, M3 y M4 presentan mejor comportamiento electroquímico siendo el de M4 el mejor de ellos. A excepción del acero descubierto todos los semicírculos mostrados fueron incompletos, lo cual puede asociarse con altos valores de impedancia. Para el caso particular de M1 que presenta una tendencia a generar un semicírculo capacitivo inferior al presentado por el acero descubierto lo que indicaría que para el caso particular de NaCl como medio corrosivo este recubrimiento no haría las veces de capa protectora al ser mayor el comportamiento presentado por el acero 4340 que para el recubrimiento M1. Al igual que en el caso del H<sub>2</sub>O como electrolito el espectro de los semicírculos no cambia, manteniéndose el mismo mecanismo electroquímico.

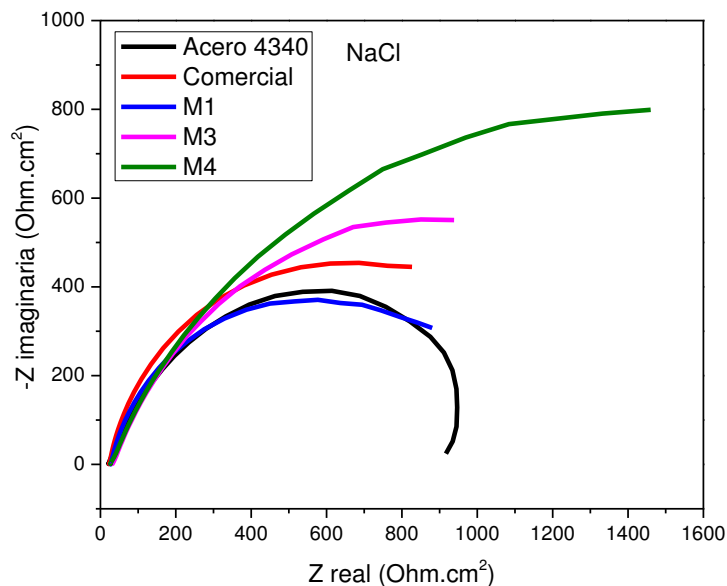


Figura 71. Diagrama de Nyquist para los recubrimientos en NaCl

El diagrama de fase de Bode está relacionado con el componente imaginario, que es una función de capacitancia y de la frecuencia. El cruce de corriente sobre un condensador puro está siempre desfasado en 90 grados con respecto al voltaje

correspondiente. A valores de alta frecuencia, un condensador actúa como un cortocircuito debido a la relación inversa de la impedancia del condensador a la frecuencia, y por lo tanto la impedancia tiende a cero. A bajas frecuencias un condensador actúa como un circuito abierto, y como tal, la impedancia tiende a infinito y por lo que puede ser efectivamente eliminado del circuito. Así, tanto en los límites de alta como de baja frecuencia, la celda de Randles se comporta principalmente como una resistencia: el componente imaginario es muy pequeño, el ángulo de fase es cercano a cero grados y la impedancia no cambia con la frecuencia. En las frecuencias intermedias, la impedancia del condensador comienza a actuar y la celda se vuelve más capacitiva: el componente imaginario se vuelve significativo, el ángulo de fase puede comenzar a acercarse a 90 grados y la impedancia de la celda se convierte en dependiente de la frecuencia [68]. Para el caso de la solución de NaCl el recubrimiento comercial fue quien presento un mayor ángulo de fase mientras que en el diagrama de impedancia absoluta es posible apreciar que si bien todos los recubrimientos tuvieron valores de pendiente similares es mayor para el caso del comercial.

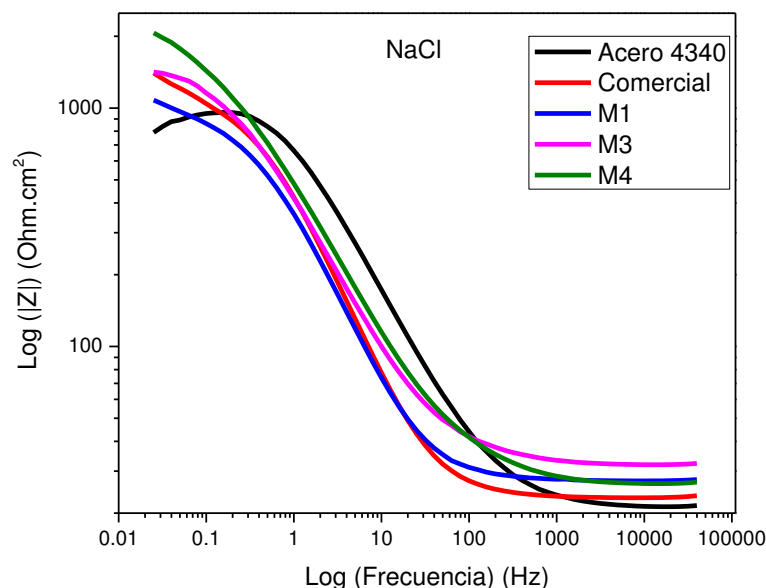


Figura 72. Diagrama de Bode en magnitud de los recubrimientos en NaCl

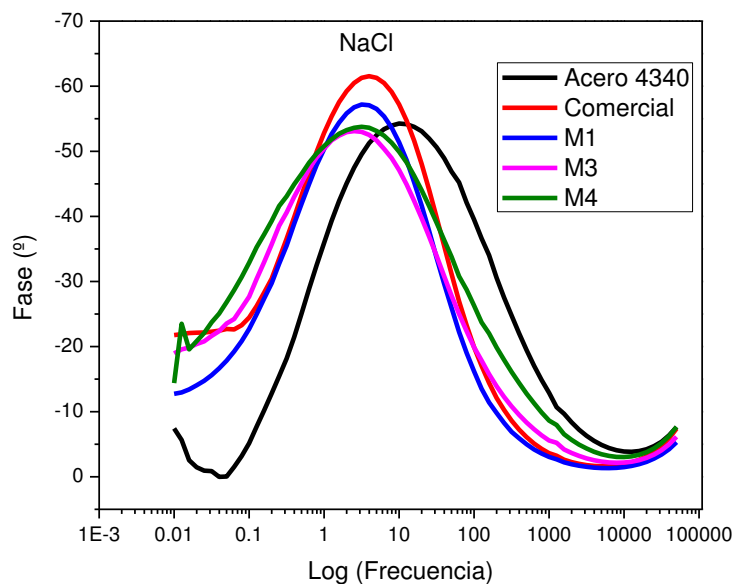


Figura 73. Diagrama de Bode en fase de los recubrimientos en NaCl

#### 4.7.3 Pruebas en ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ )

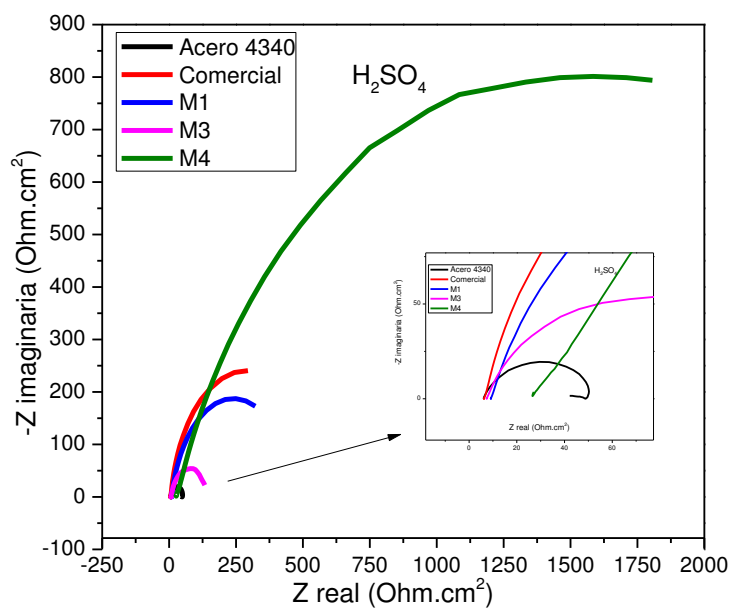


Figura 74. Diagrama de Nyquist pruebas en  $H_2SO_4$

Para el caso de las pruebas realizadas en  $H_2SO_4$  todos los recubrimientos presentaron mayor comportamiento capacitivo con respecto al acero 4340, pero fue M4 quien presento el mayor semicírculo siendo muy superior al de los demás recubrimientos. De acuerdo a la Figura 74 la resistencia del electrolito para el recubrimiento M4 fue superior que la presentada para los demás recubrimientos. El diagrama de impedancia absoluta se caracterizará por dos regiones distintas: una región a altas frecuencias que se puede deber a la respuesta a la resistencia de los electrolitos, fenómeno presente en todos los sistemas, y una segunda región a bajas frecuencias asociada a la respuesta capacitiva de la superficie película [70]. Para el caso de los diagramas de Bode el acero presenta un comportamiento con un desfase en frecuencias con respecto al presentado para los cuatro recubrimientos. Todos los recubrimientos presentaron valores de ángulos de fase superiores a los del acero 4340 siendo el recubrimiento comercial quien presento un valor de fase mayor cercano a los 70 grados. El valor de impedancia total para los recubrimientos y el sustrato oscilo entre los 800 y 100  $\text{ohm.cm}^2$  y una vez más quien presento una mayor pendiente en el diagrama de impedancia absoluta fue el recubrimiento comercial, lo que podría sugerir una mayor protección contra la corrosión por parte de este.

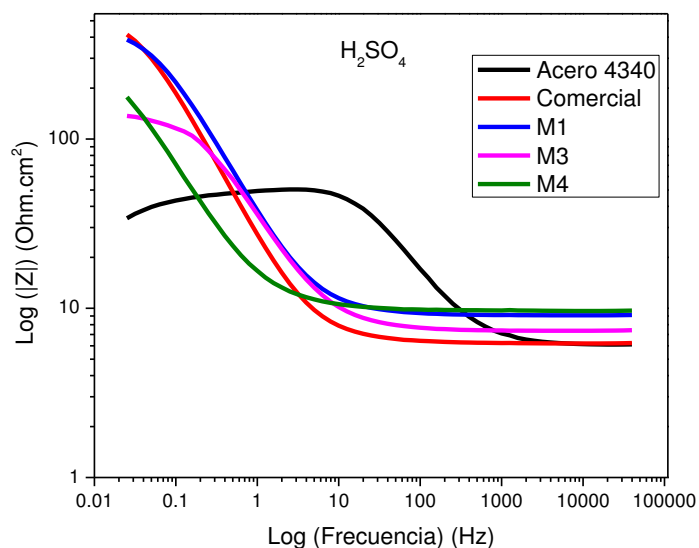


Figura 75. Diagrama de Bode en magnitud recubrimientos en  $H_2SO_4$

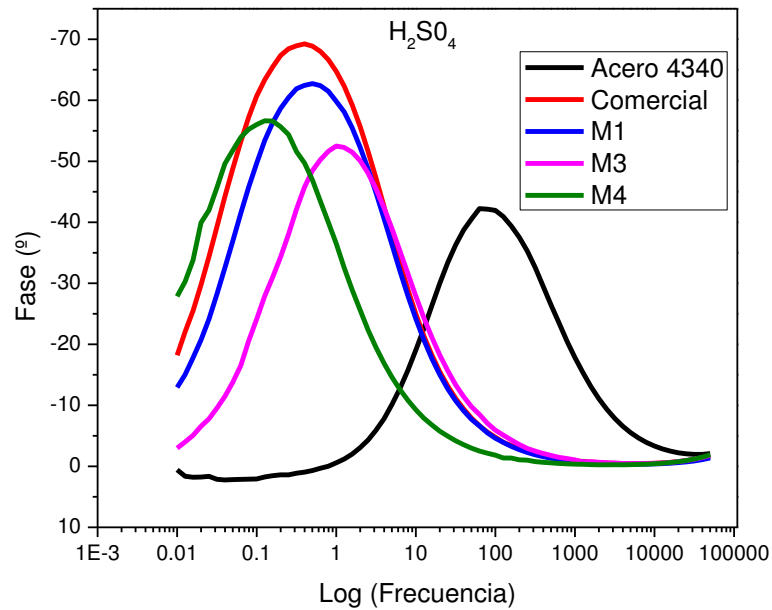


Figura 76. Diagrama de Bode en Fase para los recubrimientos en  $H_2SO_4$

#### 4.8 Dureza

En la Figura 77. Histograma durezas. En la Figura 77 se presentan un histograma con los valores promedio obtenidos para la microdureza Vickers oscilaron entre 837 y 1348  $HV_{200}$  los cuales están en el rango de valores esperados para recubrimientos basados en WC [70,71-75]. El recubrimiento con mayor dureza fue el comercial, lo cual confirma que la dureza incrementa con el decremento del nivel de porosidad y mejora la cohesión del splat [72,76]. La Tabla 13 presenta las mediciones y el promedio de ellas, las cuales fueron realizadas para los 4 recubrimientos.

Tabla 13. Mediciones de durezas para los recubrimientos

| Comercial   | M1          | M3          | M4         |
|-------------|-------------|-------------|------------|
| 1209        | 1052        | 1051        | 911        |
| 1194        | 1111        | 1009        | 1050       |
| 1348        | 1109        | 1005        | 964        |
| 1169        | 1057        | 1144        | 837        |
| 1189        | 1134        | 1115        | 1080       |
| 1280        | 969         | 980         | 978        |
| 1162        | 985         | 1041        | 1008       |
| 1130        | 970         | 995         | 937        |
| 1047        | 1196        | 1078        | 970        |
| 1169        | 898         | 1015        | 1010       |
| <b>1187</b> | <b>1044</b> | <b>1042</b> | <b>972</b> |

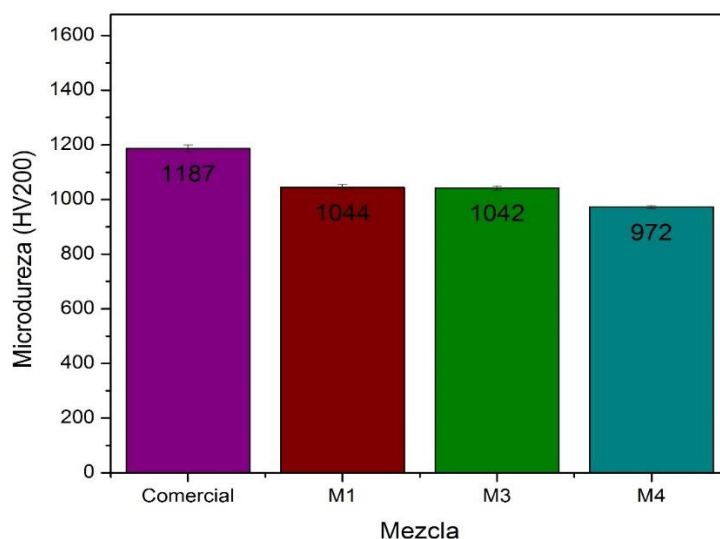


Figura 77. Histograma durezas

La dureza se vea afectada con la cantidad de  $W_2C$  en el recubrimiento, puesto que es más dura que la fase WC [74-76]. A mayor grado de descomposición de WC, mayor es la dureza. Por el contrario, la retención de las fases WC y Co conduce a bajos niveles de dureza [76,77]. La dureza de los recubrimientos depende del



tamaño del carburo. En general la tendencia es que mayor dureza se correlaciona con un pequeño tamaño de carburo [7476,78]. En algunos casos, especialmente cuando se utilizan técnicas de indentación, una correlación inversa se puede observar [7674]. Esto es atribuido al hecho de que las huellas de indentación bajo grandes cargas se miden las propiedades efectivas del revestimiento incluyendo la porosidad y otras características estructurales [79; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.**].

Los recubrimientos que contienen VC son ligeramente menos duros en comparación con el recubrimiento comercial, como se muestra en la Figura 77. Por lo tanto, el VC en los nuevos recubrimientos no produce el aumento esperado de la dureza como lo hace en el caso de carburos de WC-VC-Co cementados, lo cual pudo deberse a una dispersión no homogénea del VC en los polvos. Este comportamiento también fue observado para recubrimientos de VC en estudios previos [80,81]. Es importante señalar que en esos estudios como en la mayoría de la literatura sobre recubrimientos WC-Co, la dureza fue citada como micro-dureza.

#### 4.9 Desgaste

La variación del coeficiente de fricción en función del tiempo de las pruebas Pin-On-Disk se presenta en la Figura 78. El acero 4340 presento el mayor valor de  $\mu$  ( $\approx 0.55$ ), mientras que el recubrimiento comercial presento el menor valor de  $\mu$  ( $\approx 0.46$ ). los recubrimientos M1 Y M4 presentaron un valor similar de  $\mu \approx 0.5$  y por su parte M3 fue de  $\mu \approx 0.52$ .

La resistencia al desgaste depende en gran medida de la suavidad de la superficie recubierta, así que tamaños de grano más pequeños pueden dar mejor resultados. Desde este punto de vista el refinamiento de la microestructura del recubrimiento mediante rociado térmico tiene una fuerte influencia en las propiedades de desgaste. El desgaste de los recubrimientos de WC-Co se considera generalmente como una función del contenido de WC, el tamaño de las partículas de WC y la fuerza de unión entre estas y la matriz de cobalto. La homogeneidad en la dispersión

de los granos de WC de tungsteno propia de la técnica HVOF mejora la resistencia al desgaste. La alta dureza de los recubrimientos aumenta su resistencia contra el desgaste y la eliminación de material (granos de WC y aglutinante), mientras que la tenacidad a la fractura y la continuidad de la microestructura inhiben la nucleación, crecimiento y propagación de grietas en el proceso de desgaste. La combinación de ambos factores aumenta la resistencia del recubrimiento al desprendimiento de los splats y evita la pérdida de granos de WC [82].

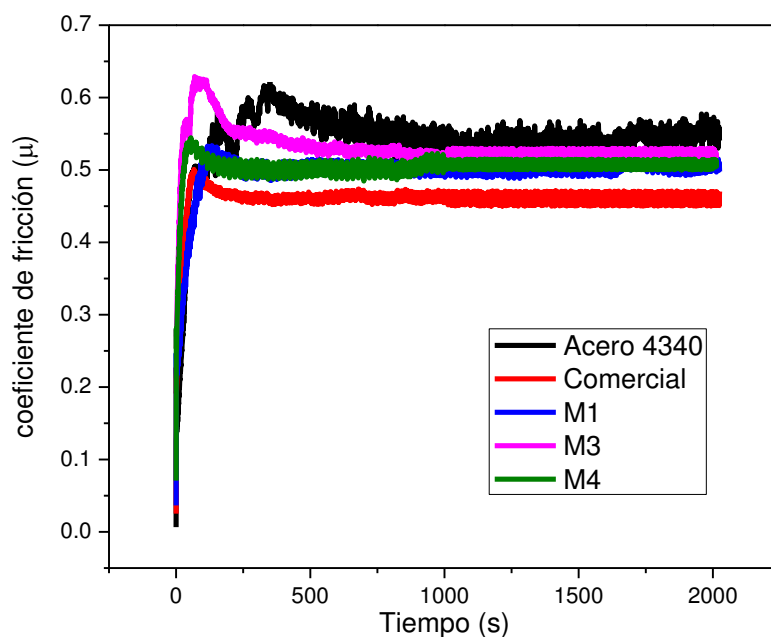


Figura 78. Coeficientes de fricción recubrimientos y acero 4340

Actualmente no queda duda de que la resistencia al desgaste de los materiales de suministro de nanocristales sinterizados de WC-Co es mejor que la de los carburos cementados, ya que los primeros tienen una excelente combinación de propiedades como dureza y tenacidad [¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.85-87]. Sin embargo, se vuelve complejo para los recubrimientos de WC-Co rociados térmicamente.

- El Cobalto, Co, como fase dúctil, se transforma principalmente en la fase amorfa después del rociado. Además, una parte de la fase WC se transforma en una fase frágil de  $W_2C$  debido a la descarburación[8886]. A medida que el tamaño de partícula de WC disminuye a nanoescala, tanto el grado de fusión como la descarburación del polvo de alimentación se incrementan.
- El aumento de la descomposición de WC y la posterior descarburación en el proceso de rociado produce un recubrimiento con una resistencia al desgaste disminuida[89]. En consideración a los esfuerzos de transformación de calor y de fase generados en el recubrimiento, puede producirse una unión débil entre las partículas WC de nanoescala y el ligante Co. Por lo tanto, las fracturas intergranulares a lo largo de las interfaces WC/Co son más probables de ocurrir en el recubrimiento nanoestructurado. Una vez que se ha eliminado la superficie del aglutinante de Co, las partículas WC de nanoescala se extraen fácilmente del recubrimiento debido a la pérdida de soporte del aglutinante. Esta es la razón por la que el recubrimiento de WC-Co nanoestructurado no siempre tiene una resistencia al desgaste mejorada, aunque normalmente tiene mayor dureza y buena tenacidad en comparación con las contrapartes estructuradas con micrones [89].
- Un gran número de interfaces WC/Co del recubrimiento nanoestructurado puede mejorar la resistencia contra la deformación plástica (que está relacionada con la propiedad de la dureza) y la propagación de la grieta (que está relacionada con la propiedad de tenacidad). Sin embargo, la fuerza de unión individual de la interfase WC/Co en el recubrimiento nanoestructurado disminuye. Como resultado, el micro-corte de los desechos de desgaste, generalmente acompañado por la fractura interfacial y la pérdida masiva de materiales del recubrimiento, es perjudicial para el recubrimiento de WC-Co nanoestructurado [88].

La adición de VC no produjo el aumento esperado en las propiedades mecánicas y por consiguiente en la resistencia al desgaste. Como se mencionó anteriormente esto es debido probablemente a una dispersión no homogénea de las partículas de VC en el polvo de alimentación [8180]. Los resultados para las pruebas de desgaste fueron acordes a los esperados en base a las durezas obtenidas.

## CAPÍTULO 5

---

*Recubrimientos WC-Co con adiciones de VC fueron depositados mediante HVOF sobre un acero 4340. Se evaluó la morfología transversal, se realizaron pruebas electroquímicas y de desgaste. Se discutió los mecanismos de corrosión presentes en los diferentes recubrimientos al igual que su desgaste.*

---

### 5 CONCLUSIONES

Microscopia electrónica de Barrido y EDS:

- La principal característica encontrada en todos los recubrimientos fueron islas de WC con distribuciones de diferentes tamaños, embebidas en la matriz de cobalto.
- En los recubrimientos con adiciones de carburo de Vanadio se encontró que las partículas de VC se encuentran preferentemente como agregados satélites sobre las partículas de WC, cerca de las regiones entre los splat.
- Fue posible determinar los componentes de cada uno de los recubrimientos aplicados por la técnica EDS. Se cuantificó la presencia de Cobalto, tungsteno, Carbón y vanadio, verificando que los porcentajes estuvieran cercanos a los valores esperados.
- El recubrimiento comercial tuvo un valor menor de porosidad (0.7 %) que los recubrimientos bimodales con y sin adición de Carburo de Vanadio. Esto se puede atribuir a que las condiciones de depositación no fueron optimizadas para la aplicación de los recubrimientos bimodales y se usaron los parámetros recomendados para los recubrimientos comerciales.

Espesores:

- Con las mediciones del espesor ya sea con MEB o con la técnica de ultrasonido se encontró que; el recubrimiento bimodal sin adición de VC presentó el mayor espesor de recubrimiento, mientras que el comercial fue el de menor espesor. Los recubrimientos bimodales con adiciones de VC presentaron valores intermedios.

Corrosión Electroquímica:

- El análisis de las velocidades de corrosión obtenida por la técnica de resistencia a la polarización para los cuatro recubrimientos y el sustrato, presento un comportamiento similar para los tres medios analizados ( $H_2O$ ,  $NaCl$  y  $H_2SO_4$ ) en el cual los recubrimientos disminuyeron la velocidad de corrosión presentada por el acero 4340. El recubrimiento que mejor comportamiento presento fue el bimodal con adición de 5% de VC.
- Los recubrimientos estudiados presentan un comportamiento similar en los medios evaluados a través de las curvas de polarización potenciodinámica cíclica, donde el comportamiento catódico (proceso controlado por activación-difusión) no presenta mayores cambios con respecto a los presentado en el sustrato sin recubrir. En cuanto al comportamiento anódico se presentan una activación inicial y después una tendencia a la pseudopasivación.
- En las curvas de polarización potenciodinámica cíclicas se tuvieron las siguientes conclusiones:
  - El comportamiento de los recubrimientos en el  $H_2O$  presento una tendencia a una alta resistencia a la corrosión localizada por parte del sustrato, los recubrimientos bimodales con adición de VC y el recubrimiento comercial. El recubrimiento M1 presento una tendencia a picaduras.
  - En  $NaCl$  y  $H_2SO_4$  el comportamiento de los recubrimientos fue similar con una histéresis negativa correspondiente a una tendencia a corroerse de manera generalizada, mientras que el acero es susceptible a una corrosión localizada.
- En Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, Los diagramas de Nyquist presentaron semicírculos incompletos para todos los sistemas, lo cual podría asociarse con altos valores de impedancia. Para los tres medios los recubrimientos M3 y M4 presentaron una mayor resistencia a la transferencia de carga, y el recubrimiento Comercial un mayor ángulo de fase. Estos resultados son acordes con los obtenidos para velocidad de corrosión y las curvas de polarización potenciodinámicas.

### Dureza Vickers:

- La mayor dureza se obtuvo para el recubrimiento comercial, lo cual es acorde con los valores de porosidad obtenidos. La adición de VC no produjo el aumento esperado en la dureza, la cual puede atribuirse a una dispersión no homogénea del VC en los polvos de alimentación.

### Desgaste

- El recubrimiento comercial presentó el menor coeficiente de fricción ( $\approx 0.46$ ) seguido por los recubrimientos M1 y M4 ( $\approx 0.50$ ). La adición de partículas de tamaño nanométrico incrementa el grado de fusión y descarburación del polvo de alimentación. Al igual que para la dureza la adición de VC no produjo la mejora frente a la resistencia al desgaste esperada.
- Los recubrimientos bimodales con y sin adición de VC mejoraron la resistencia a la corrosión del acero 4340, dicha mejora no fue significativa con respecto al comportamiento presentado por el recubrimiento comercial. En cuanto a la resistencia al desgaste el recubrimiento comercial presentó una resistencia al desgaste al presentar un menor coeficiente de fricción. De acuerdo a los resultados obtenidos en las pruebas electroquímicas y de desgaste quien presentó un mejor comportamiento fue el recubrimiento comercial, ya que no son significativos los resultados de adicionar partículas de WC-Co de tamaño nanométrico ni partículas de VC.

## CAPÍTULO 6

### 6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Zhang, Zhenyu; Wang, Zhiping; Liang, Bunv. *Wear characterization of thermal spray welded Ni–Cr–B–Si–RE alloy coatings*. **Journal of Materials Processing Technology**, 209, 3 (2009)1368-1374.
2. Liu, Shenglin; Zheng, Xueping; Geng, Gangqiang. *Dry sliding wear behavior and corrosion resistance of NiCrBSi coating deposited by activated combustion-high velocity air fuel spray process*. **Materials & Design**, vol. 31, no 2,(2010) p. 913-917.
3. Azizpour, M. Jalali, et al. *Application of HVOF Thermal Spraying in High Speed Gas Compressor Shafts*. 2010.
4. Bolelli, Giovanni, et al. *Micromechanical properties and sliding wear behaviour of HVOF-sprayed Fe-based alloy coatings*. **Wear**, vol. 276 (2012), p. 29-47.
5. Schröter K. *DRP 420.689: Sintered hard metal alloy and procedure for its fabrication*; 1923.
6. Schoop, M. U. *Über die Herstellung von Überzügen aus Wolfram, bzw. Wolfram-Karbid mittels der “Schoop-Pistole” Korr. Metallschutz*, vol. 18, no 7, (1942) p. 243-244.
7. Poorman, Richard M.; Sargent, Herbert B.; Headlee, Lamprey. *Method and apparatus utilizing detonation waves for spraying and other purposes*. U.S. Patent No 2,714,563, 2 Ago. 1955.
8. Perry, H. W. *Flame plating*. **Met. Ind**, vol. 81, (1952) p. 421-422.
9. Kieffer, Richard; Benesovsky, Fritz. *Hartmetalle*. Springer-Verlag, 2013.
10. Schedler, W. *Hartmetall für den Praktiker*. **VDI-Verlag Düsseldorf**, 1988.



11. Tu, D., et al. *Tungsten carbide phase transformation during the plasma spray process*. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, vol. 3, no 6 (1985), p. 2479-2482.
12. Mantyla, T. A., K. J. Niemi, P. Vuoristo, G. Barbezat, and A. R. Nicoll. "Abrasion wear resistance of tungsten carbide coatings prepared by various thermal spraying techniques." **In Second Plasma-Technik Symposium**, vol. 1, (1991) pp. 287-297.
13. Browning, James A. *Highly concentrated supersonic liquified material flame spray method and apparatus*. U.S. Patent No 4,416,421, 22 Nov. 1983.
14. Berger, Lutz-Michael, Sabine Saaro, Tobias Naumann, Michaela Kašparova, and František Zahálka. *Influence of feedstock powder characteristics and spray processes on microstructure and properties of WC-(W, Cr) 2 C-Ni hardmetal coatings*. **Surface and Coatings Technology** 205, no. 4 (2010): 1080-1087.
15. Nascimento, Marcelino P., Renato C. Souza, Ivancy M. Miguel, Walter L. Pigatin, and Herman JC Voorwald. "Effects of tungsten carbide thermal spray coating by HP/HVOF and hard chromium electroplating on AISI 4340 high strength steel." **Surface and Coatings Technology** 138, no. 2 (2001): 113-124.
16. Natishan, P. M., S. H. Lawrence, R. L. Foster, and B. D. Sartwell. *Atmospheric corrosion study of electrodeposited hard chromium and high-velocity oxygen-fuel thermal spray coatings*. **Corrosion** 58, no. 2 (2002): 119-123.
17. Sartwell, Bruce D., and Philip E. Bretz. *HVOF: Thermal spray coatings replace hard chrome*. **Advanced materials & Processes** 156, no. 2 (1999): 25-28.
18. Perry, Joan M., Trevor Hodgkiess, and Anne Neville. *A comparison of the corrosion behavior of WC-Co-Cr and WC-Co HVOF thermally sprayed coatings by in situ atomic force microscopy (AFM)*. **Journal Of Thermal Spray Technology** 11, no. 4 (2002): 536-541.

19. Saenger, R., D. Martin, and C. Gabrielli. *Electrochemical characterization of plasma sprayed WC–Co coatings by impedance techniques*. **Surface and Coatings Technology**, 194, no. 2 (2005): 335-343.
20. Godoy, C., M. M. Lima, M. M. R. Castro, and J. C. Avelar-Batista. *Structural changes in high-velocity oxy-fuel thermally sprayed WC–Co coatings for improved corrosion resistance*. **Surface and Coatings Technology**, 188 (2004): 1-6.
21. Lekatou, A., E. Regoutas, and A. E. Karantzalis. *Corrosion behaviour of cermet-based coatings with a bond coat in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*. **Corrosion Science**, 50, no. 12 (2008): 3389-3400.
22. Lekatou, A., D. Zois, and D. Grimalis. *Corrosion properties of HVOF cermet coatings with bond coats in an aqueous chloride environment*. **Thin Solid Films**, 516, no. 16 (2008): 5700-570.
23. Aw, Poh Koon, Annie Lai Kuan Tan, Tai Phong Tan, and Jianhai Qiu. *Corrosion resistance of tungsten carbide based cermet coatings deposited by high velocity oxy-fuel spray process*. **Thin solid films**, 516, no. 16 (2008): 5710-5715.
24. Kalish, Herbert S. *Corrosion of cemented carbides*. **ASM Handbook**. vol. 13, (1987) p. 846-858.
25. Koon, Aw Poh, Tan Boon Hee, Michael Taylor, Marcus Weston, and Jimmy Yip. *Hard Chrome Replacement by HVOF Sprayed Coatings*. Singapore Institute of Manufacturing Technology (1999).
26. Ward, L. P., B. Hinton, D. Gerrard, and K. Short. *Corrosion Behaviour of Modified HVOF Sprayed WC Based Cermet Coatings on Stainless Steel*. **Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering**, 10, no. 11 (2011): 989.
27. Wang, Li-jun, Pei-xian Qiu, L. I. U. Yan, Wu-xi Zhou, Guo-qing Gou, and C. H. E. N. Hui. *Corrosion behavior of thermal sprayed WC cermet coatings containing metallic binders in saline environment*. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, 23, no. 9 (2013): 2611-2617.

28. Guilemany, J. M., J. Fernandez, J. M. De Paco, and J. Sanchez. *Corrosion resistance of HVOF WC–Co and TiC/Ni–Ti coatings sprayed on commercial steel*. **Surface Engineering**, 14, no. 2 (1998): 133-135.
29. Kamdi, Zakiah, C. Y. Phang, and Herlin Ahmad. *Corrosion behavior of WC–Co cermet coatings*. International Conference on Functional Materials and Metallurgy. (2014).
30. Ward, Liam P., and Antony Pilkington. *The dry sliding wear behavior of HVOF-sprayed WC: metal composite coatings*. **Journal of Materials Engineering And Performance**, 23, no. 9 (2014): 3266-3278.
31. Picas, Josep A., Miquel Punset, M. Teresa Baile, Enric Martín, and Antonio Forn. *Tribological evaluation of HVOF thermal-spray coatings as a hard chrome replacement*. **Surface and Interface Analysis**, 43, no. 10 (2011): 1346-1353.
32. Villalobos-Gutiérrez, C. J., G. E. Gedler-Chacón, J. G. La Barbera-Sosa, A. Piñeiro, M. H. Staia, Jacky Lesage, Didier Chicot, Gérard Mesmacque, and E. S. Puchi-Cabrera. *Fatigue and corrosion fatigue behavior of an AA6063-T6 aluminum alloy coated with a WC–10Co–4Cr alloy deposited by HVOF thermal spraying*. **Surface and Coatings Technology**, 202, no. 18 (2008): 4572-4577.
33. Sartwell, Bruce D., Keith O. Legg, Jerry Schell, John Sauer, Paul Natishan, D. E. N. N. I. S. Dull, J. O. H. N. Falkowski et al. *Validation of HVOF WC/Co thermal spray coatings as a replacement for hard chrome plating on aircraft landing gear*. DTIC Document (2004): 1-25.
34. Benavides, Samuel, ed. *Corrosion Control in the Aerospace Industry*. Elsevier, 2009.
35. Federal Aviation Administration (FAA), «Aircraft Cleaning & Corrosion Control,» 2008. [En línea]. Available: [https://www.faa.gov/regulations\\_policies/handbooks\\_manuals/aircraft/amt\\_handbook/media/FAA-8083-30\\_Ch06.pdf](https://www.faa.gov/regulations_policies/handbooks_manuals/aircraft/amt_handbook/media/FAA-8083-30_Ch06.pdf). [Último acceso: 21 08 2015].
36. Bradford, Samuel A.; Bringas, John E. *Corrosion control*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1993.

37. Bardal, Einar. Corrosion and protection. Springer Science & Business Media, 2007.
38. MARULANDA AREVALO, JOSE L. Rociado térmico. *Sin publicar*. DAVIS, J. R. *Introduction to thermal spray processing. Handbook of thermal spray technology editor*, **Asm International and the Thermal Spray Society, America**, 2004, p. 3-13
39. Davis, Joseph R., ed. Handbook of thermal spray technology. ASM international, 2004.
40. Gómez Botero, Maryory Astrid. *Caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros*. Universidad de Barcelona, 2006.
41. Bhushan, Bharat. Principles and applications of tribology. John Wiley & Sons, 2013.
42. Bowden, Frank Philip, and David Tabor. *Friction: an introduction to tribology*. RE Krieger Publishing Company, 1973.
43. Batchelor, Andrew W.; Stachowiak, Gwidon W. *Tribology in materials processing*. **Journal of Materials Processing Technology**, vol. 48, no 1-4, (1995) p. 503-515.
44. Stern, Milton, and Al L. Geary. *Electrochemical polarization I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves*. **Journal of the Electrochemical Society** 104, no. 1 (1957): 56-63.
45. Genesca Llongueras, Juan. *Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión*. En XVI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. Editorial, Facultad de Química, UNAM., *1ª Edición, México*. 2002.
46. American Society for Testing and Materials “ASTM Report G5-94: Test Method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements”, West Gonshohocken, PA, USA, 1999
47. Macdonald, Digby D. *Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy*. **Electrochimica**, 51, no. 8 (2006): 1376-1388.

48. Mendoza F., R. Durán R., J. Genescá L. *Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, de Curso de técnicas electroquímicas*, Instituto Mexicano del Petróleo, Facultad de Química, UNAM, Mexico, 2002.
49. Aperador Chaparro, William, Enrique Vera López, and Alejandro Vargas Uscategui. *Estudio de la resistencia a la corrosión electroquímica de electrorecubrimientos níquel/cobre obtenidos por corriente pulsante. Ingeniería y desarrollo*, 27 (2010): 48-61.
50. Cottis, Robert, et al. Electrochemical impedance and noise. 1999.
51. INSTRUMENTS, Gamry. Basics of electrochemical impedance spectroscopy. *G. Instruments, Complex impedance in Corrosion*, 2007, p. 1-30.
52. Lasia, Andrzej. Electrochemical impedance spectroscopy and its applications. New York: Springer, 2014.
53. *Elements of X-Ray Diffraction*, B. D. Cullity. Ed. Addison Wesley, New York U.S.A, 1967
54. Askeland, Donald R., and Pradeep P. Phulé. Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Vol. 3. International Thomson Editores, 1998.
55. Goldstein, Joseph I., Dale E. Newbury, Patrick Echlin, David C. Joy, Charles E. Lyman, Eric Lifshin, Linda Sawyer, and Joseph R. Michael. *Special topics in electron beam x-ray microanalysis. In Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, pp. 453-536. Springer, Boston, MA, 2003.
56. López-Báez, I., F. J. Espinoza-Beltrán, and G. Barreiro-Rodríguez. *Desarrollo de un nanomaterial base TiFe, como electrodo para baterías recargables tipo NiMH, obtenido por aleado mecánico de alta energía. Revista Mexicana de Física* 52, no. 3 (2006): 278-284.
57. <http://www.acerosfortuna.com.mx/manualMTP/aceros-grado-maquinaria/>
58. Saji, Viswanathan S.; THOMAS, Joice. *Nanomaterials for corrosion control. Current Science*, 2007, p. 51-55.
59. Tomlinson, W. J., and N. J. Ayerst. *Anodic polarization and corrosion of WC-Co hardmetals containing small amounts of Cr 3 C 2 and/or VC. Journal Of Materials Science*, 24, no. 7 (1989): 2348-2352.

60. Tsai, S. H., and J. G. Duh. *Microstructure and Corrosion Properties of Multilayered CrAlN/SiN<sub>x</sub> Coatings*. **Journal of The Electrochemical Society**, 157, no. 5 (2010): K89-K95.
61. Sutthiruangwong, Sutha, and Gregor Mori. *Corrosion properties of Co-based cemented carbides in acidic solutions*. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, 21, no. 3 (2003): 135-145.
62. Calle, Luz Marina, Louis G. MacDowell, and R. D. Vinje. "Electrochemical evaluation of stainless steels in acidified sodium chloride solutions." (2004).
63. Saha, G. C., T. I. Khan, and G. A. Zhang. *Erosion–corrosion resistance of microcrystalline and near-nanocrystalline WC–17Co high velocity oxy-fuel thermal spray coatings*. **Corrosion Science** 53, no. 6 (2011): 2106-2114.
64. Human, A. M., and H. E. Exner. *The relationship between electrochemical behaviour and in-service corrosion of WC based cemented carbides*. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, 15, no. 1-3 (1997): 65-71.
65. Aw, Poh Koon, Annie Lai Kuan Tan, Tai Phong Tan, and Jianhai Qiu. *Corrosion resistance of tungsten carbide based cermet coatings deposited by high velocity oxy-fuel spray process*. **Thin solid films**, 516, no. 16 (2008): 5710-5715.
66. Saha, Gobinda C., and Tahir I. Khan. *The corrosion and wear performance of microcrystalline WC-10Co-4Cr and near-nanocrystalline WC-17Co high velocity oxy-fuel sprayed coatings on steel substrate*. **Metallurgical and Materials Transactions**, A 41, no. 11 (2010): 3000-3009.
67. Wang, Li, Jishi Zhao, Xiangming He, Jian Gao, Jianjun Li, Chunrong Wan, and Changyin Jiang. *Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) study of LiNi<sup>1/3</sup>Co<sup>1/3</sup>Mn<sup>1/3</sup>O<sub>2</sub> for Li-ion batteries*. **Int. J. Electrochem. Sci** 7, no. 1 (2012): 345-353.
68. Magnani, M., P. H. Suegama, N. Espallargas, S. Dosta, Cecilio Sadao Fugivara, J. M. Guilemany, and Assis Vicente Benedetti. *Influence of HVOF parameters on the corrosion and wear resistance of WC-Co coatings sprayed*

- on AA7050 T7. **Surface and Coatings Technology**, 202, no. 19 (2008): 4746-4757.
69. Della Rovere, C. A., J. H. Alano, R. Silva, P. A. P. Nascente, J. Otubo, and S. E. Kuri. *Characterization of passive films on shape memory stainless steels*. **Corrosion Science**, 57 (2012): 154-161.
70. Vasilescu, C., P. Drob, E. Vasilescu, I. Demetrescu, D. Ionita, M. Prodana, and S. I. Drob. *Characterisation and corrosion resistance of the electrodeposited hydroxyapatite and bovine serum albumin/hydroxyapatite films on Ti-6Al-4V-1Zr alloy surface*. **Corrosion Science**, 53, no. 3 (2011): 992-999.
71. Sobolev, V. V., J. M. Guilemany, J. R. Miguel, and J. A. Calero. *Influence of thermal processes on coating formation during high velocity oxy-fuel (HVOF) spraying of WC-Ni powder particles*. **Surface and Coatings Technology**, 82, no. 1-2 (1996): 121-129.
72. Zhao, Lidong, Matthias Maurer, Falko Fischer, and Erich Lugscheider. *Study of HVOF spraying of WC-CoCr using on-line particle monitoring*. **Surface and Coatings Technology**, 185, no. 2 (2004): 160-165.
73. Berger, L-M., S. Saaro, T. Naumann, M. Wiener, V. Weihnacht, S. Thiele, and J. Suchánek. *Microstructure and properties of HVOF-sprayed chromium alloyed WC-Co and WC-Ni coatings*. **Surface and Coatings Technology** 202, no. 18 (2008): 4417-4421.
74. Celik, E., O. Culha, B. Uyulgan, NF Ak Azem, I. Ozdemir, and A. Turk. *Assessment of microstructural and mechanical properties of HVOF sprayed WC-based cermet coatings for a roller cylinder*. **Surface and Coatings Technology**, 200, no. 14 (2006): 4320-4328.
75. Chen, H., C. Xu, Q. Zhou, I. M. Hutchings, P. H. Shipway, and J. Liu. *Micro-scale abrasive wear behaviour of HVOF sprayed and laser-remelted conventional and nanostructured WC-Co coatings*. **Wear**, 258, no. 1 (2005): 333-338.

76. Yang, Qiaoqin, Tetsuya Senda, and Akira Ohmori. *Effect of carbide grain size on microstructure and sliding wear behavior of HVOF-sprayed WC–12% Co coatings*. **Wear**, 254, no. 1 (2003): 23-34.
77. Chivavibul, Pornthep, Makoto Watanabe, Seiji Kuroda, and Kentaro Shinoda. *Effects of carbide size and Co content on the microstructure and mechanical properties of HVOF-sprayed WC–Co coatings*. **Surface and Coatings Technology**, 202, no. 3 (2007): 509-521.
78. Usmani, Saifi, Sanjay Sampath, David L. Houck, and David Lee. *Effect of carbide grain size on the sliding and abrasive wear behavior of thermally sprayed WC-Co coatings*. **Tribology Transactions**, 40, no. 3 (1997): 470-478.
79. Alcala, J., F. Gaudette, S. Suresh, and S. Sampath. *Instrumented spherical micro-indentation of plasma-sprayed coatings*. **Materials Science and Engineering**, A 316, no. 1 (2001): 1-10.
80. de Villiers-Lovelock, H. L., and S. Luyckx. *Preliminary investigation on the potential of VC-WC-Co HP/HVOF powders and coatings*. In ITSC 2000: 1 st International Thermal Spray Conference, pp. 647-656. 2000.
81. Machio, C. N., G. Akdogan, M. J. Witcomb, and S. Luyckx. *Performance of WC–VC–Co thermal spray coatings in abrasion and slurry erosion tests*. **Wear** 258, no. 1 (2005): 434-442.
82. Mateen, A., G. C. Saha, T. I. Khan, and F. A. Khalid. *Tribological behaviour of HVOF sprayed near-nanostructured and microstructured WC-17wt.% Co coatings*. **Surface and Coatings Technology**, 206, no. 6 (2011): 1077-1084.
83. Luyckx, S., C. Osborne, L. A. Cornish, and D. Whitefield. *Fine grained WC–VC–Co hardmetal*. **Powder Metallurgy**, 39, no. 3 (1996): 210-212.
84. Luyckx, S., and C. N. Machio. *Characterization of WC–VC–Co thermal spray powders and coatings*. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, 25, no. 1 (2007): 11-15.
85. Jia, K., and T. E. Fischer. *Abrasion resistance of nanostructured and conventional cemented carbides*. **Wear**, 200, no. 1 (1996): 206-214.



86. Jia, K., and T. E. Fischer. *Sliding wear of conventional and nanostructured cemented carbides*. **Wear**, 203 (1997): 310-318.
87. Konyashin, I., and B. Ries. *Wear damage of cemented carbides with different combinations of WC mean grain size and Co content. Part I: ASTM wear tests*. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, 46 (2014): 12-19.
88. Wang, Haibin, Tao Yang, Xiaoyan Song, Xuemei Liu, Xuezheng Wang, and Xu Wu. *Wear resistance enhancement of bimodal-grained cemented carbide coating*. **Surface and Coatings Technology**, 309 (2017): 759-766.
89. Shipway, P. H., D. G. McCartney, and T. Sudaprasert. *Sliding wear behaviour of conventional and nanostructured HVOF sprayed WC–Co coatings*. **Wear**, 259, no. 7 (2005): 820-827.